

120. A. Schönberg: Zur Kenntnis des Zerfalls organischer Verbindungen. (Valenzchemische Untersuchungen¹⁾, II.)

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

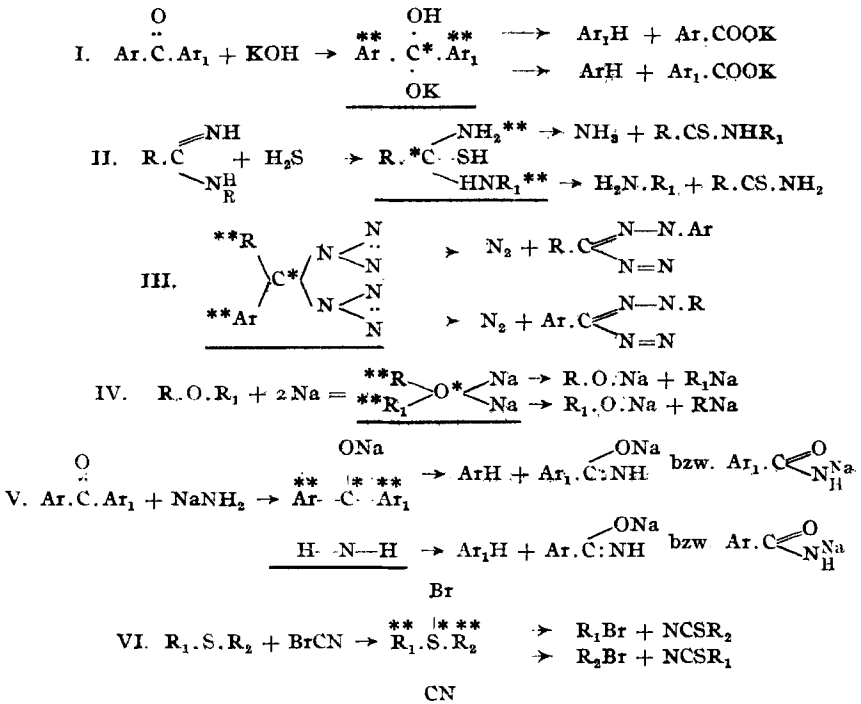
(Eingegangen am 30. Januar 1925.)

Im „Allgemeinen Teil“ dieser Mitteilung wird versucht, auf Grund der Resultate einer Untersuchung des Zerfalls organischer Verbindungen eine Definition der „relativen Haftfestigkeit“ zu liefern; sie fehlte bisher trotz der zahlreichen Untersuchungen über die Größe der Haftfestigkeit organischer Radikale. Im „Speziellen Teil“ wird über Versuche berichtet, deren Resultate es ermöglichen, die Haftfestigkeit des β -Naphthyls, α -Thienyls, p -Diphenyls und des Diphenylmethoxy-methyls, $(C_6H_5)_2C(OCH_3)$, mit derjenigen des Phenyls zu vergleichen.

Allgemeiner Teil.

Zweiweg-Reaktionen.

Die Reaktionen I bis VI — Schema I zeigt den Zerfall der Mono-Kalium-Salze der Hydrate unsymmetrischer Ketone, II die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf substituierte Amidine²⁾, III den von G.Schroeter³⁾ aufgefundenen Zerfall der Diazide unsymmetrischer Ketone, IV die Zersetzung von Äthern durch



¹⁾ Erste Mitteilung: A. 436, 205 [1924].

²⁾ A. Bernthsen, A. 192, 33 [1878] und Lehrb. d. Organ. Chemie, 16. Aufl., S. 220.

³⁾ B. 44, 1201 [1912].

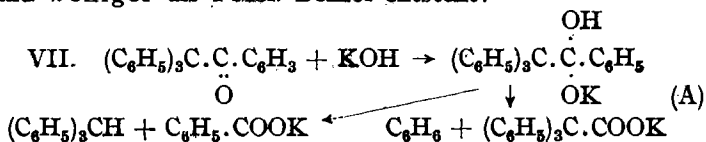
metallisches Natrium⁴⁾, V den Zerfall der Natriumsalze der Diaryl-aminocarbinole¹⁾, VI erläutert die Einwirkung von Bromcyan auf unsymmetrische Sulfide⁵⁾ — sind dadurch charakterisiert, daß zwei Moleküle aus einem Molekül entstehen, ein Zerfall, welcher jedoch nicht einheitlich verläuft, sondern zur Bildung von mindestens drei Spaltstücken führt, welche untereinander verschieden sind. Weiter ist den Reaktionen gemeinsam, daß bei den zerfallenden Verbindungen je zwei verschiedene Radikale an ein und demselben Atom haften. Gemeinsam ist weiter, daß der Zerfall dieser Verbindungen sich so vollzieht, daß bei einem Teil der Moleküle das eine dieser Radikale, bei dem Rest der Moleküle das andere Radikal von dem Atom, an welchem es vor dem Zerfall haftete, abwandert.

Reaktionen, die diesen Anforderungen genügen, seien als Zweiweg-Reaktionen, die zerfallenden Verbindungen als Zentral-Verbindungen, die abwandernden Radikale als Wander-Radikale und das Atom, an dem sie vor dem Zerfall hafteten, als Zentral-Atom bezeichnet.

In den Formeln I—VI sind die Zentralatome einmal, die Wanderradikale zweimal angekreuzt, die Zentral-Verbindungen sind unterstrichen.

Die Untersuchung einer Anzahl Zweiweg-Reaktionen hat ergeben, daß Zweiweg-Verbindungen in der Regel so zerfallen, daß die Molmengen der beiden Wander-Radikale, die beim Zerfall vom Zentral-Atom abwandern, nicht gleich sind.

So zerfällt das Kaliumsalz des Hydrates des Phenyl-triphenylmethylketons (A) derart⁶⁾, daß aus 2 Mol. Kaliumsalz mehr als 1 Mol. Triphenylmethan und weniger als 1 Mol. Benzol entsteht:



Liegt eine bestimmte Zweiweg-Reaktion und eine bestimmte Zweiweg-Verbindung vor, deren Wander-Radikale mit R_1 und R_2 bezeichnet seien, so erhält man die Haftfestigkeit von R_1 in bezug auf R_2 , wenn man die in einer beliebigen Zeit gewanderten Molmengen des Radikals R_2 durch die in der gleichen Zeit gewanderten Molmengen des Radikales R_1 dividiert.

Bezeichnet man diese in Molen ausgedrückten Mengen des Radikales R_1 (R_2) mit M_1 (M_2) und die Haftfestigkeit des Radikales R_1 in bezug auf R_2 mit

$$\frac{R_1}{H} \cdot \frac{R_2}{R_2}, \text{ so ist } H = \frac{M_2}{M_1}$$

Daher ist H eine Zahl, die angibt, wieviel Mole des Radikals R_2 gewandert sind, wenn ein Mol. des Radikals R_1 gewandert ist.

Sind bei einem Zerfall von 2 Mol. der Zweiweg-Verbindung mehr (weniger) als 1 Mol. des Radikals R_1 gewandert, so ist das Radikal R_1 schwächer (stärker) haftfest als R_2 . Ein Beispiel erläutert dies.

⁴⁾ vergl. P. Schorigin, B. 57, 1627 [1924].

⁵⁾ vergl. v. Braun, B. 56, 1573 [1923].

⁶⁾ A. 486, 205 [1924].

Bei der Reaktion V (Ar = Phenyl, Ar₁ = Anisyl) wurde gefunden⁶⁾, daß die Haftfestigkeit des Anisyls in Bezug auf die des Phenyls sich wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht genau bestimmen ließ, daß sie aber zwischen 1.12 und 2.16 liegt. Dies bedeutet: Ist bei der Reaktion V 1 Mol. Anisyl vom Zentralkohlenstoffatom abgewandert, so sind mehr als 1.12 und weniger als 2.16 Mol. Phenyl abgewandert. Daher ist das Anisyl stärker hafter als das Phenyl⁷⁾.

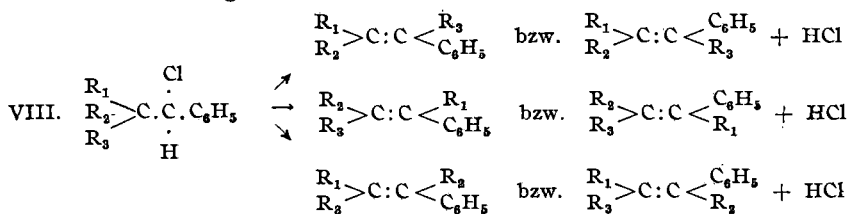
Man kann weder von der absoluten Haftfestigkeit eines Radikals noch von der relativen Haftfestigkeit zweier Radikale schlechthin sprechen, sondern nur von der relativen Haftfestigkeit zweier Radikale in Ansehung einer bestimmten Reaktion und bestimmter Versuchsbedingungen (Temperatur usw.). Es ist Aufgabe der Haftfestigkeits-Forschung, festzustellen, welche Beziehungen zwischen der relativen Haftfestigkeit zweier Wander-Radikale einerseits und der Natur der Zweiweg-Reaktionen und den Versuchsbedingungen andererseits bestehen.

Mehrweg-Reaktionen.

Die Reaktionen VIII—XII sind Mehrweg-Reaktionen; für sie gilt sinngemäß das, was bei den Zweiweg-Reaktionen gesagt ist.

Die Mehrweg-Reaktionen zerfallen in solche erster und in solche zweiter Ordnung: Bei denjenigen der ersten Ordnung sind alle Wander-Radikale der Zentral-Verbindung untereinander verschieden.

Wie die untenstehenden Formeln zeigen, handelt es sich bei dem Zerfall gewisser Chloride (unter Einwirkung von Pyridin), welche unter Radikalwanderung und Salzsäureabspaltung sich vollzieht, um eine Mehrweg-Reaktion der ersten Ordnung:



Liegt eine Mehrweg-Reaktion erster Ordnung und eine Zentral-Verbindung mit den Wander-Radikalen R₁, R₂, R₃ usw. vor, so erhält man die

⁷⁾ Im Hinblick auf eine bestimmte Zweiweg-Reaktion (mit den Wander-Radikalen R₁ und R₂) kann nur dann das Wander-Radikal R₁ als schwächer hafter als R₂ bezeichnet werden, wenn das Experiment ergibt, daß beim Zerfall von 2 Mol. der Zweiweg-Verbindung mehr als 1 Mol. des Radikals R₁ tatsächlich gewandert ist. Weiter: das Wander-Radikal R₁ kann nur dann als stärker hafter angesehen werden, wenn bei dem Zerfall von 2 Mol. der Zweiweg-Verbindung nachweislich mehr als 1 Mol. des Radikals R₂ nicht gewandert ist. Leider finden sich in der Literatur zahlreiche Angaben über die relative Haftfestigkeit der Radikale, welche experimentell wenig begründet sind. Es ist nicht zulässig, ohne die Ausbeute zu berücksichtigen, Schlüsse aus nichts anderem als aus den relativen Mol.-Mengen der Zerfallsprodukte zu ziehen; denn die Ausbeute an analysenreinen Zerfallsprodukten hängt nicht nur von der Art und Weise ab, wie die Zentral-Verbindung zerfällt, sondern auch davon, ob die Spaltstücke sich leichter oder schwieriger isolieren lassen, ob sie weitere Umwandlungen mehr oder weniger leicht erleiden, usw.

Haftfestigkeit von R_1 in bezug auf die von R_2 , wenn man die in einer beliebigen Zeit gewanderten Molmengen des Radikals R_2 durch die in der gleichen Zeit gewanderten Molmengen des Radikals R_1 dividiert.

Bezeichnet man diese in Molen ausgedrückten Mengen des Radikals R_1 (R_2) mit M_1 (M_2) und die Haftfestigkeit des Radikals R_1 in bezug auf R_2 mit

$$\frac{R_1}{R_2}, \text{ so ist } H = \frac{R_1}{R_2} = \frac{M_2}{M_1}.$$

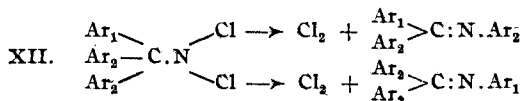
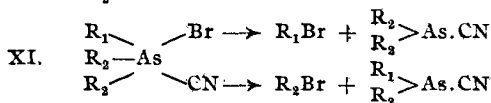
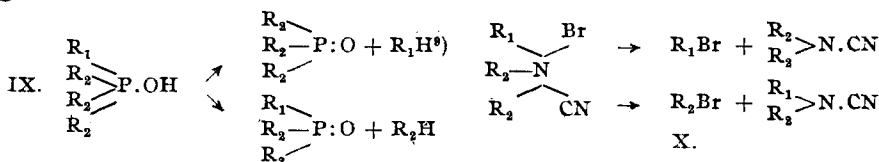
Mehrweg-Reaktionen der zweiten Ordnung sind dadurch charakterisiert, daß die Wander-Radikale, welche am Zentralatom haften, nicht alle untereinander verschieden sind. In Ansehung einer bestimmten Mehrweg-Reaktion zweiter Ordnung kann man, was bisher nicht immer beobachtet wurde,

R_1
H nicht dadurch erhalten, daß man die in einer beliebigen Zeit gewanderten R_2

Molmengen des Radikals R_2 (sie sei mit M_2 bezeichnet) durch die in dieser Zeit gewanderten Molmengen des Radikals R_1 (sie sei mit M_1 bezeichnet) dividiert. Man muß statt der tatsächlich gewanderten Molmengen die reduzierten Molmengen vergleichen, welche man erhält, wenn man die tatsächlich gewanderten Molmengen eines Radikals durch dessen Haftzahl⁸⁾ dividiert. Seien n_1, n_2, \dots die Haftzahlen von R_1, R_2, \dots , so ist

$$H = \frac{R_1}{R_2} = \frac{M_2}{n_2} \bigg/ \frac{M_1}{n_1} = \frac{M_2 \times n_1}{M_1 \times n_2}.$$

Um Mehrweg-Reaktionen der zweiten Ordnung handelt es sich bei folgenden Prozessen.



⁸⁾ Was unter Haftzahl zu verstehen ist, wird besser durch Beispiele als durch Erklärungen verständlich. Bei IX ist die Haftzahl von $R_1 = n_1 = 1$, von $R_2 = n_2 = 3$; bei den Reaktionen X und XI ist die Haftzahl von $R_1 = n_1 = 1$, von $R_2 = n_2 = 2$.

⁹⁾ IX zeigt den Zerfall gewisser Tetraalkyl-phosphoniumhydroxyde, bei X handelt es sich um den Zerfall der Additionsprodukte von Bromcyan an tertiäre Amine (v. Braun, B. 56, 2165 [1923]), XI zeigt denjenigen der Additionsprodukte von Bromcyan an tertiäre Arsine (W. Steinkopf und Mitarbeiter, B. 55, 2599 [1922]). Zu XII sei auf die Bildung von Benzophenon-phenylimid durch Erwärmen von Triphenylmethyl-dichlorimin verwiesen (J. Stieglitz u. I. Vosburgh, B. 46, 2153 [1913]).

Spezieller Teil.

Zwei Methoden — die Natriumamid-Methode und die Verseifungsmethode (vergl. Reaktion V und I) —, welche besonders geeignet zur Bestimmung der relativen Haftfestigkeit aromatischer Radikale sind, wurden vor einiger Zeit beschrieben¹⁰⁾. Nach der Natriumamid-Methode habe ich eine weitere Reihe Radikale auf die Größe ihrer Haftfestigkeit untersucht. Zur Untersuchung des β -Naphthyls wurde Phenyl- β -naphthyl-keton dargestellt; man erhält es einfacher als dies bisher möglich und frei von dem α -Isomeren durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf β -Naphthonitril und Verseifung des Reaktionsproduktes. Die Haftfestigkeit des β -Naphthyls erwies sich als größer, als die des Phenyls. Um die Haftfestigkeit des α -Thienyls zu bestimmen, wurde die Einwirkung von Natriumamid auf Phenyl- α -thienyl-keton untersucht; das α -Thienyl ist weniger haftfest als das Phenyl.

Ob die Haftfestigkeit des *p*-Diphenyls kleiner oder größer ist als die des Phenyls konnte nicht sicher festgestellt werden, sie liegt zwischen 0.95 und 1.12.

Die Haftfestigkeit des Diphenyl-methoxy-methyls, $(C_6H_5)_2C(OCH_3)$, wurde nach der Verseifungsmethode bestimmt. Es ist schwächer haftfest als das Phenyl.

Als Nachtrag zur Synthese des *p*-Methylmercapto-benzophenons wird die Darstellung des Amids der *p*-Methylmercapto-benzoesäure, $p-CH_3.S.C_6H_4.CO.NH_2$, im Versuchteil beschrieben.

Ein Überblick über die Resultate der nach der Natriumamid- und der Verseifungsmethode ausgeführten Haftfestigkeitsbestimmungen sei gegeben.

Stärker haftfest als das Phenyl	}	<i>p</i> -Anisyl, Dimethyl- <i>p</i> -amino-phenyl, β -Naphthyl.
Schwächer haftfest als das Phenyl	}	<i>p</i> -Chlorphenyl, <i>m</i> -Chlorphenyl, <i>p</i> -Bromphenyl, <i>m</i> -Bromphenyl, α -Thienyl, Triphenyl-methyl, $(C_6H_5)_2.C(OCH_3)$ und $(C_6H_5)_2.C(ONa)$.

Beschreibung der Versuche-

(Gemeinsam mit R. Abelsdorff, B. Antonoff und H. Kirchrath.)
Phenyl- β -naphthyl-keton.

Aus 15 g Brom-benzol in 50 ccm Äther, 2.3 g Magnesium und einigen Körnchen Jod wurde das Grignard-Reagens in einem mit Kühler versehenen Kolben hergestellt. Man fügte portionsweise 10 g β -Naphthonitril in 30 g Äther hinzu und kochte 3 Stdn. auf dem Wasserbade; dann zersetzte man mit kalter verd. Schwefelsäure, isolierte die ausgefallene gelbe, feste Phase und erwärmte diese mit 100 ccm verd. Schwefelsäure 1 Stde. auf 40 bis 50°. Hierauf ließ man erkalten, isolierte das Ungelöste und krystallisierte es aus Alkohol unter Tierkohle-Zusatz und darauf aus Benzin (Sdp. 110°) um. So wurde das Phenyl- β -naphthyl-keton mit den in der Literatur¹¹⁾ beschriebenen Eigenschaften erhalten. Ausbeute 70% d. Th.

Relative Haftfestigkeit des β -Naphthyls.

3 g Phenyl- β -naphthyl-keton wurden in 15 ccm über Natrium getrocknetem Toluol gelöst und 2 g feingepulvertes Natriumamid hinzugegeben¹²⁾;

¹⁰⁾ A. Schönberg, A. 436, 205 [1924].

¹¹⁾ vergl. Grucarevic und Merz, B. 6, 1238 [1873], und Lecher, B. 46, 2664 [1913].

¹²⁾ vergl. Pauline Lucas, A. ch. [8] 17, 127.

es wurde 30 Min. rückfließend gekocht, man wartete, bis die fein verteilte feste Phase sich abgesetzt hatte, isolierte sie, wusch sie mit Toluol und Äther nach und zersetzte sie mit 30 g Wasser. Hierauf wurden 20 g 2-n. Natronlauge hinzugefügt und gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwich. Dann schüttelte man die alkalische Lösung mit 50 ccm Äther, trennte sie von der ätherischen Schicht und säuerte die wäßrige Phase an. Man ätherte aus, isolierte die Äther-Schicht, verjagte den Äther, löste die zurückbleibende feste Phase in wenig Sodalösung und säuerte an. Es fiel eine Mischsäure, deren Gehalt an β -Naphthoesäure und Benzoesäure sich aus dem mittleren Molekulargewicht der Mischsäure berechnen ließ¹³⁾.

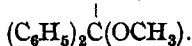
Aus den vier Spaltversuchen ergab sich, daß der Wert für $H^{\beta\text{-Naphthyl}}_{\text{Phenyl}}$ zwischen 1.3 und 2.5 liegt; d. h. zerfällt Phenyl- β -naphthyl-ke-ton im Sinne der Gleichung V ($Ar = \text{Phenyl}$; $Ar_1 = \beta\text{-Naphthyl}$), so sind weniger als 2.5 und mehr als 1.3 Mol. Phenyl vom Zentralatom abgewandert, wenn 1 Mol. β -Naphthyl gewandert ist.

Relative Haftfestigkeit des α -Thienyls.

4 g Phenyl- α -thienyl-ke-ton¹⁴⁾ wurden in 25 ccm Toluol mit 1.7 g Natriumamid 1 Stde., wie beim Phenyl- β -naphthyl-ke-ton beschrieben, umgesetzt und die Reaktionsprodukte wie dort verseift. Aus der filtrierten wäßrig-alkalischen Lösung selbst wurde durch Ansäuern eine Rohsäure gefällt, welche nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser reine Benzoesäure lieferte.

$H^{\alpha\text{-Thienyl}}_{\text{Phenyl}}$ erwies sich kleiner als 0.4 (Mittelwert aus 3 Versuchen).

Relative Haftfestigkeit des Diphenyl-methoxy-methyls,



Der Methyl-äther des Diphenyl-benzoyl-carbinols, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OCH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, wurde in derselben Weise wie β -Benzpinakolin¹⁵⁾, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, mit methylalkoholischer Kalilauge behandelt.

Man erhielt aus zwei Mol. Keton mehr als 1 Mol. Benzoesäure. Aus einer Reihe von Versuchen ergab sich, daß die relative Haftfestigkeit des Diphenyl-methoxy-methyls kleiner als 0.4 ist.

Amid der *p*-Methylmercapto-benzoesäure, $p\cdot\text{CH}_3\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$.

Eine Lösung von 7 g *p*-Methylmercapto-benzophenon¹⁶⁾ in 25 ccm Toluol wurde mit 3 g Natriumamid 1 Stde. unter Rühren rückfließend gekocht. Nach 12 Stdn. isolierte man die ausgefallenen Natriumsalze des Benzamids und des Amids der *p*-Methylmercapto-benzoesäure, wusch sie zur Entfernung unveränderten Ketons mit Toluol und Äther und übergoß sie bei Zimmertemperatur mit 40 g Wasser. Zur Zersetzung der Natriumsalze ließ man 12 Stdn. stehen, erwärmte kurz auf 60°, ließ dann erkalten, isolierte die feste Phase, welche aus einem Gemenge der oben genannten Amide bestand und extrahierte mit 90 g Äther. Das Benzamid wurde hierbei gelöst,

¹³⁾ vergl. Zeitschr. f. Untersuch. von Nahrungs- und Genußmittel 1919, 241.

¹⁴⁾ Dargestellt nach Steinkopf und Bauermeister, A. 408, 70.

¹⁵⁾ A. 436, 215 [1924].

¹⁶⁾ Dargestellt nach A. Schönberg, A. 436, 205 [1924]. Dieses Keton ist inzwischen auf andere Weise von K. Brand, J. pr. [2] 107, 383 [1924], erhalten worden.

während das Amid der schwefel-haltigen Säure zurückblieb. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurde das Amid analysenrein erhalten. Es krystallisiert aus Alkohol in dünnen, bis 1 cm langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 189°; es ist in heißem Wasser und siedendem Äther schwer löslich.

0.1985 g Sbst.: 0.4161 g CO₂, 0.0955 g H₂O. — 0.2082 g Sbst.: 14.8 ccm N (15°, 750.5 mm).

C₈H₉ONS. Ber. C 57.45, H 5.42, N 8.38. Gef. C 57.19, H 5.38, N 8.21.

Amid der *p*-Phenyl-benzoessäure.

Aus 3.5 g Natriumamid und 6.5 g *p*-Phenyl-benzophenon. 4 Stdn. kochen und aufarbeiten, wie beim Amid der *p*-Methylmercapto-benzoessäure angegeben. Man erhält ein Gemenge, bestehend aus Benzamid und *p*-Phenylbenzamid; da ersteres im Gegensatz zu letzterem in heißem Wasser leicht löslich ist, wurde das Gemenge mit 50 ccm siedendem Wasser ausgezogen. Der Rückstand lieferte nach Umkrystallisieren aus Eisessig *p*-Phenylbenzamid mit den in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

121. G. Scheibe: Über die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren unpolarer Verbindungen und die Halochromie ungesättigter Ketone¹⁾ (II). (Experimentell mitbearbeitet von G. Rößler und F. Backenköhler.)

[Aus d. Institut für Angewandte Chemie, Erlangen.]

(Eingegangen am 29. Januar 1925.)

In der voraufgegangenen Abhandlung²⁾ wurde die Möglichkeit besprochen, durch quantitative Messungen von Absorptionsspektren Molekülverbindungen in Lösung zu charakterisieren. Voraussetzung ist hierbei, daß das verwendete Lösungsmittel praktisch indifferent ist und nicht seinerseits Verbindungen mit den Komponenten eingeht, ferner, daß keine der Komponenten in nennenswertem Grade assoziiert ist, da sonst die Meßgenauigkeit zur Entwirrung der Gleichgewichte nicht ausreicht.

Die einfachsten Verhältnisse wären gegeben, wenn man durch großen Überschuß der einen Komponente, die gleichzeitig das Lösungsmittel darstellt, die in geringer Menge vorhandene andere Komponente praktisch vollständig in die Molekülverbindung überführen könnte. Besitzt außerdem die Überschuß-Komponente im untersuchten Gebiet keine oder nur schwache Absorption, so könnte die Absorptionskurve der reinen Molekülverbindung leicht bestimmt werden. Eine vollständige Überführung in die Molekülverbindung ist aber nur, möglich, wenn die Dissoziationskonstante des Vorgangs keinen zu großen, Wert hat.

Die Bildung eines Solvats beim Auflösen einer gefärbten (gefärbt im weiteren Sinn) Verbindung in einem farblosen Lösungsmittel unter Veränderung der optischen Absorption kann unter diesem Gesichtspunkt betrachtet

¹⁾ Im Auszug vorgetragen auf der Naturforscher- und Ärzte-Versammlung zu Innsbruck, 24. Sept. 1924.

²⁾ B. 57, 1330 [1924].