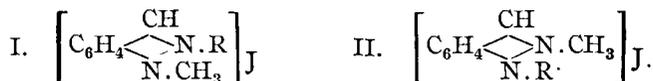


12. K. v. Auwers, H. Düsterdiek und H. Kleiner: Über die Haftfestigkeit organischer Radikale am Stickstoff.

(Eingegangen am 22. November 1927.)

Zur Ergänzung früherer Versuche¹⁾ über das gleiche Thema haben wir bei Gelegenheit anderer Untersuchungen das Verhalten einer Reihe weiterer Indazoliumsalze bei der thermischen Spaltung festgestellt und gleichzeitig einige der älteren Beobachtungen nachgeprüft. Die neuen Verbindungen werden an anderer Stelle beschrieben; die Spaltungsversuche wurden in derselben Weise, wie früher beschrieben, durchgeführt; es genügt daher, hier die Versuchs-Ergebnisse tabellarisch wiederzugeben und mit den früheren zu vergleichen.

Die Zahlen der ersten Tabelle geben an, wieviel Prozent der verschiedenen Indazoliumsalze vom Schema I beim Zerfall in das betreffende 2-Alkylindazol übergangen. In der zweiten Tabelle wird entsprechend angegeben, in welchem prozentualen Anteil Indazoliumsalze vom Typus II bei der Spaltung zu 1-Alkylindazolen wurden.



In der früheren Arbeit waren der Berechnung die Mengen der erhaltenen Pikrate von den Spaltbasen zugrunde gelegt. Das ist zulässig, so lange die Molekulargewichte der Basen gleich oder nur wenig verschieden voneinander sind oder nur eine Base entsteht. Erhält man jedoch ein Gemisch von Basen, deren Molekulargewichte stärker voneinander abweichen, dann gestaltet sich die Rechnung etwas umständlicher. Man muß zunächst berechnen, wieviel Gramm der Spaltbasen aus der angewandten Menge Indazoliumsalz entstanden sein würden, wenn die Spaltung quantitativ in der einen oder in der anderen Richtung verlaufen wäre. Damit müssen die den tatsächlich erhaltenen Pikrat-Mengen entsprechenden Beträge der Basen verglichen werden. Aus der Summe beider Zahlen ergibt sich die Gesamtausbeute in Prozenten, und daraus läßt sich schließlich berechnen, wieviel Prozent des Ausgangsmaterials in die eine, und wieviel in die andere Base übergegangen sind. Beispiele für derartige Berechnungen finden sich in der Dissertation des einen von uns²⁾.

Wir haben in dieser Weise nachträglich auch die früheren Versuche berechnet; die Zahlen der beiden Tabellen auf S. 101 weichen daher in einzelnen Fällen von den früheren Daten etwas ab.

Zum Verständnis der beiden Tabellen sei daran erinnert, daß Alkyle am 1-Stickstoff des Indazols fester haften als am 2-Stickstoff, der Verlauf der Spaltung eines Indazoliumsalzes demnach sowohl von der spezifischen Haftfestigkeit der beiden in Betracht kommenden Radikale, wie auch von ihrer Stellung abhängt.

Die Tabellen lassen zunächst erneut die bekannte Tatsache erkennen, daß ungesättigte Radikale mit β -ständiger Doppelbindung ganz allgemein loser gebunden sind als die Reste von Paraffinen; denn sie werden beim Zerfall

¹⁾ Auwers und Pfuhl, B. 58, 1360 [1925].

²⁾ Kleiner, Marburg 1927.

der Indazoliumsalze nicht nur aus der 2-Stellung restlos abgespalten, sondern sie treten in wechselndem Betrage auch aus der begünstigten 1-Stellung aus.

Tabelle I.		Tabelle II.	
R	% 2-Derivat	R	% 1-Derivat
CH ₃	8	CH ₃ .CH ₃	100
C ₆ H ₅ .CH ₂ .CH ₂	30	CH ₃ .CH ₂ .CH ₂	100
CH ₃ .CH ₂	34	(CH ₃) ₂ CH	100
C ₆ H ₅ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₂	37	(CH ₃) ₂ CH.CH ₂ .CH ₂	100
HO.CH ₂ .CH ₂	43	C ₆ H ₅ .CH ₂ .CH ₂	100
(CH ₃) ₂ CH	52	C ₆ H ₅ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₃	100
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₂	54	<i>p</i> -Cl.C ₆ H ₄ .CH ₂	93
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂	55	CH ₃	92
(CH ₃) ₂ CH.CH ₂ .CH ₃	57	CH ₂ :CH.CH ₂	83
CH ₂ :CH	0	C ₆ H ₅ .CH ₂	77
CH ₂ :CH.CH ₂	0	<i>p</i> -CH ₃ .C ₆ H ₄ .CH ₂	75
C ₆ H ₅ .CH ₂	0	<i>o</i> -Cl.C ₆ H ₄ .CH ₂	71
<i>p</i> -CH ₃ .C ₆ H ₄ .CH ₂	0	C ₆ H ₅ .CH:CH.CH ₃	33 (?)
<i>o</i> -Cl.C ₆ H ₄ .CH ₂	0		
<i>p</i> -Cl.C ₆ H ₄ .CH ₂	0		

Bemerkenswert ist, daß sich auch Vinyl, in dem sich die Doppelbindung direkt an dem die Bindung vermittelnden Kohlenstoff befindet, ebenso verhält, wenigstens, wenn es sich in 2-Stellung befindet; 1-Vinyl-indazoliumsalze, deren Untersuchung besonderes Interesse bieten würde, sind noch nicht dargestellt worden. Die Tatsache an sich überrascht zwar nicht, denn es ist bekannt, daß Substanzen wie die β -Amino-crotonsäureester, in deren Molekülen gleichfalls die Atomgruppierung $-C=C-N-$ vorkommt, sich sehr leicht unter Abspaltung der stickstoff-haltigen Gruppe zersetzen. Wenn man aber bedenkt, wie außerordentlich fest Halogenatome am Vinylradikal haften, so liegt hier ein vorläufig nicht erklärlicher Widerspruch vor.

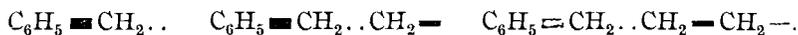
Bei Betrachtung der Zahlen für Alkyle und substituierte Alkyle fällt in erster Linie die verhältnismäßig lockere Bindung von Methyl auf, denn der Unterschied zwischen ihm und seinen Homologen ist größer als bei diesen unter sich. Vom Propyl an ist nach der hier benutzten Methode überhaupt keine Zunahme der Haftfestigkeit mit wachsendem Gewicht mehr festzustellen, denn die kleinen Differenzen liegen innerhalb der Fehlergrenzen. v. Braun konnte bekanntlich mit Hilfe der Bromcyan-Methode eine stetige Steigerung der Haftfestigkeit bei den homologen Alkylen nachweisen; diese feineren Unterschiede werden anscheinend durch die höhere Temperatur, die zur Spaltung der Indazoliumsalze erforderlich ist, verwischt.

Nach den früheren Beobachtungen schien es sogar, als ob von einem gewissen Punkt ab die Haftfestigkeit der Alkyle wieder abnehme, denn *n*-Butyl schien leichter abgespalten zu werden als Propyl. Dies ist jedoch als irrig erkannt worden, denn nach den neueren, mehrfach ausgeführten Versuchen verläuft die Spaltung des 1-Methyl-2-butyl-indazoliumjodids praktisch genau so wie die des entsprechenden *n*-Propyl- und *i*-Amyl-Derivates.

β -Oxäthyl scheint nach zwei gut übereinstimmenden Versuchen in seiner Haftfestigkeit zwischen Äthyl und dessen höheren Homologen zu

stehen, doch darf aus dieser vereinzelt Beobachtung kein bestimmter Schluß auf die Wirkung des Eintritts von Hydroxyl gezogen werden.

Interessanter ist die Tatsache, daß β -Phenyl-äthyl und γ -Phenyl-propyl ungefähr gleich fest gebunden sind wie Äthyl. Der Eintritt des Phenyls, eines Radikals von großer Valenz-Beanspruchung, in das Äthyl ändert somit dessen Haftfestigkeit nicht wesentlich, während die des Propyls durch die gleiche Substitution geschwächt wird. Nach bekannten Anschauungen sollte die Affinitäts-Verteilung in den 3 einfachsten Phenyl-alkylen ihren ungefähren Ausdruck in folgenden Symbolen finden:



Dem entspricht das Verhalten des Benzyls; auch die etwas geringere Haftfestigkeit des γ -Phenyl-propyls im Vergleich zu der des Stammradikals ist damit im Einklang. Dagegen sollte man eine stärkere Bindung des Phenyl-äthyls erwarten. Zusammen mit der bereits früher besprochenen Tatsache, daß *i*-Propyl nicht loser haftet als *n*-Propyl, sondern etwa ebenso fest, beweist dies, daß die Haftfestigkeit der Radikale nicht allein aus dem bekannten oder als wahrscheinlich vorausgesetzten Affinitäts-Verbrauch der Komponenten abgeleitet werden kann.

Übrigens ist auch v. Braun³⁾ beim Phenyl-äthyl und Phenyl-propyl auf Schwierigkeiten gestoßen, denn er konnte diesen Radikalen keinen bestimmten Platz in der von ihm aufgestellten Haftfestigkeits-Reihe zuweisen.

Tabelle II bestätigt die in der ersten Tabelle verzeichneten Ergebnisse. Sämtliche untersuchten Alkyle vom Äthyl an nebst ihren Phenylderivaten haften in 1-Stellung so fest, daß eine Abspaltung an dieser Stelle überhaupt nicht erfolgt. Nur Methyl tritt in geringem Betrag auch aus dieser Stellung aus. Allyl wird nach unseren Versuchen etwas weniger leicht abgespalten als Benzyl, während v. Braun das Umgekehrte beobachtete. Der Unterschied zwischen beiden Radikalen ist jedoch bei unserer Arbeitsweise nur gering, und das Ergebnis kann durch kleine Versuchsfehler getrübt sein. Ebenso wenig gestattet unsere Methode, etwas Sicheres über den Einfluß von Substituenten auf die Haftfestigkeit des Benzyls auszusagen; nur daß *para*-ständiges Chlor — in Übereinstimmung mit den Beobachtungen v. Brauns — sie verstärkt, geht aus den Zahlen mit genügender Deutlichkeit hervor.

Außerordentlich lose scheint Cinnamyl gebunden zu sein, was ebenfalls den Braunschen Feststellungen entsprechen würde und auch aus theoretischen Gründen zu erwarten ist. Indessen ist es fraglich, ob der Abstand zwischen Cinnamyl und Allyl, Benzyl und dessen Substitutionsprodukten wirklich so groß ist, wie ihn die Zahlen der Tabelle erscheinen lassen. Bei sämtlichen anderen Spaltungsversuchen wurden mindestens gegen 80% der Spaltbasen gefaßt, in vielen Fällen noch erheblich mehr. Auch stimmten die Ergebnisse der zahlreichen Kontrollversuche fast ausnahmslos vortrefflich überein. Die in die Tabellen eingesetzten Zahlen, die zum Teil Mittelwerte sind, dürfen also innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Methode als zuverlässig angesehen werden. Bei der Spaltung des 1-Cinnamyl-2-methyl-indazoliumjodids betrug jedoch die Ausbeute an Spaltbasen nur 54% d. Th., und es fragt sich, ob nicht ursprünglich mehr 1-Cinnamyl-indazol

³⁾ B. 43, 3210 [1910].

entstanden war, das sich bei der hohen Versuchs-Temperatur zum Teil zersetzte oder sich später dem Nachweis entzog. Da auf einen Kontrollversuch vorläufig verzichtet werden mußte, kann diese Zahl der Tabelle nur mit allem Vorbehalt gegeben werden.

In der früheren Arbeit war es als ein Widerspruch bezeichnet worden, daß bei der Spaltung des 1-Äthyl-2-propyl-indazoliumjodids ausschließlich 1-Äthyl-indazol erhalten worden war, denn da entsprechende — allerdings nicht quantitativ durchgeführte — Versuche mit 1,2-Diäthyl- und -Dipropyl-indazoliumsalsen neben viel 1-Derivat auch ein wenig 2-Derivat geliefert hatten, so hätte man das gleiche auch bei dem erwähnten Jodid erwarten sollen.

Es wurden daher Kontrollversuche mit 1-Methyl- und 1-Äthyl-2-propyl-indazoliumjodid, sowie mit 1,2-Diäthyl- und -Dipropyl-indazoliumjodid angestellt. Es wurden erhalten:

I.	46 %	1-Methyl-indazol	und	54 %	2-Propyl-indazol;
II.	100 %	1-Äthyl-indazol	„	0 %	2- „ ;
III.	100 %	„	„	0 %	2-Äthyl-indazol;
IV.	94 %	1-Propyl-indazol	„	6 %	2-Propyl-indazol.

Diese Zahlen lassen erstens wieder deutlich die lockerere Bindung von Methyl erkennen, beseitigen zweitens den Widerspruch, der im Verhalten des 1-Äthyl-2-propyl- und des 1,2-Diäthyl-indazoliumsalses zu bestehen schien, bestätigen aber drittens, daß wider Erwarten Propyl am 1-Stickstoff anscheinend nicht ganz so fest haftet wie Äthyl. Indessen möchten wir dieses Ergebnis nicht als unbedingt sicher betrachten; es ist wohl möglich, daß es nur auf die Unvollkommenheit der etwas gewaltsamen Methode zurückzuführen ist.

Marburg, Chemisches Institut.

13. P. Pfeiffer und J. Richarz: Die Konstitution der inneren Komplexsalze der α -Diketon-monoxime und -dioxime.

(Eingegangen am 1. Dezember 1927.)

Die in einem der letzten Hefte der „Berichte“ veröffentlichten Arbeiten von Hieber und Leutert¹⁾ über die Wirkung der Oximgruppe auf Metallsalze veranlaßt uns, in aller Kürze unsere Ansichten über die Struktur der inneren Komplexsalze der Oxime mitzuteilen.

Tschugajeff²⁾ hat vor mehreren Jahren gezeigt, daß von den stereoisomeren Monoximen des Benzils und seiner Derivate stets nur die α -Oxime mit Schwermetallen, wie Kobalt und Nickel, innere Komplexsalze geben, während sich die β -Formen indifferent verhalten. Solange man nun den α -Oximen die *syn*- und den β -Oximen die *anti*-Konfiguration zuschrieb,

¹⁾ B. 60, 2296, 2310 [1927].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 76, 91 [1907]; B. 41, 1684 [1908].