

## 144. Erich Krause:

## Die relative Festigkeit der element-organischen Bindung.

(Eingegangen am 24. März 1930.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit stellt Ipatiew<sup>1)</sup> fest, daß Wasserstoff bei hohen Drucken in der Hitze aus Bleialkylen gerade diejenigen Gruppen zuerst abspaltet, die gegenüber der Einwirkung von Halogenen fester haften<sup>2)</sup>. Die Gegenüberstellung dieser Tatsachen, die den Eindruck einer Unstimmigkeit hervorrufen könnte, gibt den Anlaß, den Begriff der relativen Festigkeit der element-organischen Bindung kurz zu erläutern. Hier sind scharf 2 Punkte zu unterscheiden: 1. Die absolute Festigkeit der element-organischen Bindung für sich, 2. das Verhalten der element-organischen Bindung gegen Reagenzien aller Art.

Was Punkt 1 angeht, so kann man Genaueres hierüber nur auf Grund physikalisch-chemischer, in der Hauptsache calorimetrischer Messungen aussagen. Da Versuchsmaterial auf diesem Gebiete noch nicht genügend vorliegt<sup>3)</sup>, läßt sich hier vorläufig nur ungefähr urteilen nach der Beständigkeit der Substanz beim Erhitzen für sich bzw. beim Aufbewahren in indifferenter Atmosphäre.

Unter Punkt 2 fällt als wichtigstes das Verhalten gegen Luft-Sauerstoff, Wasser und Halogene. Dies wird gemeinsam bestimmt durch die absolute Festigkeit der element-organischen Verbindung, die Affinitätsverhältnisse der Reagenzien und sterische Bedingungen.

Wie verschieden eine Betrachtung der Element-alkyle unter diesen Gesichtspunkten ausfallen kann, daran sei nur kurz erinnert: Die einfachen gesättigten Alkyle der in der vierten Gruppe des periodischen Systems stehenden Elemente Si, Ge, Sn, Pb sind sämtlich luft-beständig. Trotzdem stehen z. B. die Bleialkyle in der Beständigkeit gegen Erhitzen weit unter vielen an der Luft selbstentzündlichen Element-alkylen.

Was nun den Vergleich der Haftfestigkeit verschiedener Gruppen an ein und demselben Element betrifft, so muß man ihn ebenfalls getrennt nach den oben genannten Punkten durchführen. Absolut genommen, ist in der aliphatischen Reihe die Bindung an die Methylgruppe meist am festesten, was den Anlaß gab, diese als „nullär“ von den übrigen Alkylgruppen abzuheben<sup>4)</sup>. Beispiele seien Cadmiumdimethyl<sup>5)</sup>, Quecksilberdimethyl<sup>6)</sup>, Bortrimethyl<sup>6)</sup>, Bleitetramethyl. Bei den Halogenalkylen ist die „Beweglichkeit des Halogens“ in den Methylverbindungen geringer als in den höheren Gliedern. Die aromatischen Elementverbindungen überrufen die der aliphatischen Reihe, auch die Methylverbindungen, erheblich an Beständigkeit. Besonders allgemein bekannt ist die auffallende Festigkeit der Bindung von Halogen an den aromatischen Kern.

<sup>1)</sup> B. 68, 336 [1930].

<sup>2)</sup> G. Grüttner u. E. Krause, B. 50, 204 [1917]; E. Krause u. O. Schlöttig, B. 58, 427 [1925]. <sup>3)</sup> Eigene Versuche sind begonnen worden.

<sup>4)</sup> E. Krause u. K. Weinberg, B. 63, 381 Anm. [1930].

<sup>5)</sup> E. Krause, B. 59, 936 [1926]; vergl. hier auch die auffallend niedrigen Werte für die Atomrefraktionen von Metallen in ihren Methylverbindungen.

<sup>6)</sup> A. Stock u. Zeidler, B. 54, 531 [1921].

Völlig anders kann die Haftfestigkeit der verschiedenen Alkylgruppen gegenüber Reagenzien sich verhalten, weil es eben hier, z. B. im Falle der Einwirkung von Halogenen auf Bleialkyle, nicht nur auf die Affinität des Bleies, sondern auch die des Halogens zum Alkyl ankommt. Die Beständigkeit der Halogenalkyle steigt in vorhin angedeutetem Sinne steiler als die Beständigkeit der Bleialkyle. Eben aus diesem Grunde erfolgt die Abspaltung der Alkyl- bzw. Arylgruppen vom Bleiatom durch Halogene in einem der absoluten Beständigkeit der Bleiverbindung entgegengesetzten Sinne. Daß sich der Wasserstoff bei den Reaktionen von Ipatiew (l. c.) anders verhält, erscheint nicht verwunderlich, weil eben die Beständigkeitskurve der sich bildenden „Alkylhydride“ eine andere ist. Eine Parallelität des Verhaltens der Haftfestigkeit der Alkylgruppen an einem Element gegenüber der abspaltenden Wirkung von Halogen — bei unseren Versuchen — und gegenüber der abspaltenden Wirkung von Wasserstoff — bei den Versuchen von Ipatiew — konnte man schon wegen deren verschiedener Natur nicht fordern. Zudem war zu erwarten, daß zum mindesten der Wert der absoluten Beständigkeit der Bleialkyle stärker zur Geltung kommen würde, weil die für die Einwirkung des Wasserstoffs notwendigen Temperaturen den Zersetzungspunkten der Bleiverbindungen nicht sehr fern liegen.

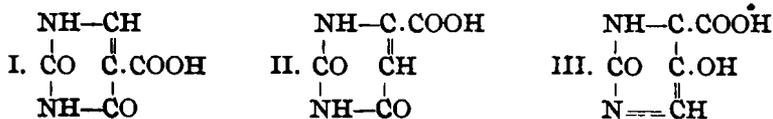
#### 145. Marcell Bachstsz: Über die Konstitution der Orotsäure.

[Aus d. Forschungs-Laborat. d. S. A. Carlo Erba, Mailand.]

(Eingegangen am 13. März 1930.)

Treat B. Johnson und W. T. Caldwell veröffentlichten vor kurzem<sup>1)</sup> eine Arbeit über Pyrimidine, in der sie sich im Hinblick auf Zusammenhänge mit dem Vitamin-Problem mit der Konstitution der Orotsäure beschäftigen. Diese Säure wurde von Biscaro und Belloni 1905<sup>2)</sup> aus den Mutterlaugen der Milchzucker-Fabrikation isoliert und nebst einigen Derivaten beschrieben. Sie wiesen nach, daß Orotsäure eine heterocyclische Verbindung von wahrscheinlich ureider Struktur darstellt.

Die Eigenschaften der Orotsäure veranlaßten 1907 Wheeler, Johnson und Johns<sup>3)</sup> zu der Annahme, daß sie die Konstitution einer Uracil-carbonsäure (I oder II) besäße. Die genannten Forscher bereiteten die Substanz von der Konstitution I. Später berichtete Wheeler<sup>4)</sup> ausführlich über



die isomere Pyrimidin-carbonsäure II. Da Wheeler<sup>4)</sup> die Nicht-identität von I und II mit Orotsäure für erwiesen hielt, blieb noch eine dritte Möglichkeit, sie als Pyrimidin-Derivat darzustellen, nämlich als Isouracil-carbonsäure (III). Johnson und Caldwell<sup>1)</sup> gelang es nun, bisher allerdings

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 51, 873 [1929].

<sup>2)</sup> Estratto Annuario Soc. Chimica di Milano, II, 1 [1905], 2 [1905]; C. 1905, 1 63—64.

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 29, 392 [1907].

<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 28, 358 [1907].