

Die Oxydation durch Permanganat führte zur vollständigen Zerstörung des Kohlenwasserstoffes. Die Bromierung in der Kälte unter Zusatz von Jod wurde von reichlicher Ausscheidung von Bromwasserstoff und Bildung eines nicht krystallinischen brom-haltigen Produktes begleitet.

Die angeführten Konstanten und die Analyse veranlaßten uns, den Kohlenwasserstoff für Methyl-hydrinden, oder mit Rücksicht auf die unscharfe Siedetemperatur für ein Gemisch seiner zwei Isomeren I und II zu halten.



Beim Durchleiten von 18 g des Kohlenwasserstoffs durch ein glühendes verzinntes Eisenrohr nach Kruber wurden 12 g Öl gewonnen, das durch Wasserdampf-Destillation in einen flüchtigen, wiederum öligen Anteil und einen festen Rückstand zerlegt wurde. Der ölige Anteil siedete hauptsächlich zwischen 179° und 188°. Durch Einwirkung von Benzaldehyd und Na-Äthylat wurde Oxybenzyl-benzyliden-inden vom Schmp. 136° dargestellt, das Produkt reagierte ferner mit Oxalsäure-diäthylester und stellte daher in der Hauptmasse Inden dar. Der mit Wasserdampf nichtflüchtige Rückstand erwies sich nach der Krystallisation aus Cumol als Chrysen vom Schmp. 250°; er lieferte ein charakteristisches rotes Pikrat. Chrysen ist durch pyrogene Kondensation des Indens entstanden. Der Berginisations-Rückstand von oberhalb 235° wurde nicht näher untersucht, nur aus der Fraktion, die höher als 330° siedete, wurde β.β-Dinaphthyl ausgeschieden. Ebenso wurde auch die I. Fraktion nicht untersucht, da man ihre Zusammensetzung als ein Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe betrachten kann, was genugsam durch frühere Arbeiten bewiesen worden ist.

Frau O. A. Radschenko, die einige Analysen ausgeführt hat, sprechen wir unseren besten Dank aus.

334. Arnulf Sippel: Die Zerlegung und Berechnung des Parachors.

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Würzburg.]

(Eingegangen am 5. August 1930.)

1. Ähnlich der üblichen Zerlegung additiver Funktionen (z. B. Molvolumen beim Siedepunkt; Molrefraktion) in Atomäquivalente erfolgt bekanntlich die Zerlegung des Parachors P einer Substanz mit der Summenformel $\text{C}_w\text{H}_x\text{O}_y\text{N}_z$ nach Sugden im wesentlichen nach folgendem Schema:

$$P = wc_1 + xh_1 + yo_1 + zn_1 + \Sigma I \dots\dots\dots (1),$$

wenn c_1, h_1, o_1, n_1 die den Elementen C, H, O, N entsprechenden Äquivalente bedeuten und ΣI die Summe der Inkremente für Doppelbindung, Dreifachbindung usw. darstellt. Die Anzahl und Art der Bindungen wird dabei nach Sugden durch die Oktett-Regel festgelegt, für die streng allgemeine Geltung angenommen wird. Konsequenz dieses Verfahrens ist die Annahme abnormer,

d. h. einelektronischer bzw. dreielektronischer Bindung bei Verbindungen wie PCl_5 , $\text{Se}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ oder bei den Metallverbindungen des Acetyl-acetons und Acetessigesters.

2. Man kann jedoch — ohne irgendwelche Annahmen über die Elektronen-Verteilung zu machen — den P jeder Verbindung in einfacher Weise berechnen, wenn man folgende andersartige Zerlegung zugrunde legt:

$$P = wc_2 + xh_2 + yo_2 + zn_2 + 23.2 \dots \dots \dots (2).$$

Die Ermittlung der neuen Konstanten c_2 , h_2 , o_2 , n_2 (und der aller andern Elemente) kann mit Hilfe beliebiger (nicht ringförmig gebauter) Verbindungen erfolgen ohne Rücksicht auf die Arten der Bindungen (vergl. die Tabelle). Von den so errechneten Atomkonstanten haben die derselben wagrechten Reihe des periodischen Systems (besonders von der Neon-Gruppe ab) merkwürdigerweise angenähert gleiche Werte. Inkremente sind bloß noch für ringförmige Verbindungen zu berechnen. Sie haben stets negative Werte und zwar die folgenden:

Dreiring - 6.5,	Fünfring -14.7,
Vierring -11.6,	Sechsring -17.1.

Hiernach bildet der P einen sicheren Nachweis ausschließlich für das Vorhandensein von Ringsystemen, besonders auch bei vielgliedrigen Ringen. Sie geben sich einfach durch negative Abweichungen von den nach (2) berechneten Werten zu erkennen; positive Abweichungen sind verboten und würden bei Verbindungen, für welche die P-Methode überhaupt zuständig ist, lediglich die Bruttoformel der betreffenden Verbindung in Frage stellen.

Die neue Zerlegung befindet sich in völliger Übereinstimmung mit der Erfahrung bis auf zwei Fälle: elementares Hg und die Thalloverbindung des Acetessigesters¹⁾. Diese Ausnahmen scheinen aber wohlbegründet zu sein; der Kürze wegen sei nur auf die neuerliche Untersuchung der Thalloverbindungen durch Sidgwick und Sutton²⁾ und auf die Bemerkungen von Sidgwick³⁾ über das inerte Elektronenpaar bei Hg und bei den Thalloverbindungen verwiesen⁴⁾.

3. Der Sinn der zunächst rein empirischen neuen Zerlegung (2) wird klarer, wenn man sämtliche zu (2) gehörigen Atomkonstanten um den Betrag 23.2 erhöht. Gleichung (2) geht dann über in (3):

$$P = wc_3 + xh_3 + yo_3 + zn_3 - 23.2 (w + x + y + z - 1) \dots \dots \dots (3)$$

$$= wc_3 + xh_3 + yo_3 + zn_3 - 23.2 \nu.$$

Der Faktor ν des negativen Gliedes ist, wie leicht einzusehen ist, gleich der Anzahl ν der Bindungen in einer nicht-ringförmigen Verbindung mit $w + x + y + z$ Atomen. Für ringförmige Verbindungen erhöht sich für

¹⁾ Die übrigen untersuchten Thalloverbindungen haben wegen ihres salzartigen Charakters ohne weiteres aus diesen Betrachtungen auszuschneiden. Auf Salze ist die P-Methode wegen der Ungültigkeit der Mac-Leodschen Beziehung bei diesen nicht anwendbar, vermutlich gilt ähnliches für die metallischen Elemente. Die P-Methode versagt aus unbekanntem Gründen auch bei ganz kleinen Molekülen teilweise, was bei Hg zu bedenken ist.

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1930, 1416.

³⁾ The Electronic Theory of Valency, S. 178ff.

⁴⁾ vergl. auch die dort zitierte Arbeit von Grimm u. Sommerfeld, Ztschr. Physik

jeden vorhandenen Ring der Wert ν um 1; daher sind zum Ausgleich auch die Ringkonstanten um je 23.2 Einheiten zu erhöhen, so daß sich nach dieser Zerlegung für sie wieder die Sugdenschen positiven Werte ergeben (siehe Tabelle).

4. Zieht man nun von den zu Gleichung (3) gehörigen Atomkonstanten jeweils pro Paar Außenelektronen den Betrag 23.2 ab, d. h. pro einzelnes Elektron 11.6 Einheiten, so gelangt man zu „Rumpfkonzstanten“ der Atome, die in den wagrechten Reihen des periodischen Systems gleichförmig von links nach rechts absinken (entsprechend der zunehmenden positiven Ladung). Nach dieser Zerlegung wäre der P zu berechnen als Summe aus den Beträgen der Rumpfkonzstanten und denen der „peripheren“ Elektronen^{4a)}; als solche sind die einsamen Elektronenpaare und die — etwa in einer Doppelbindung — über die Zweizahl hinaus an den Bindungen beteiligten Elektronen zu bezeichnen unter Zugrundelegung der Lewisschen (nicht der Langmuirschen und Sugdenschen) Formeln⁵⁾. Die Anzahl der peripheren Elektronen wird erhalten, wenn man die Gesamtzahl der Außenelektronen vermindert um die doppelte Anzahl der Bindungen, also um 2ν . Diese Zerlegung kommt auch der Auffassung des Parachors als Volumgröße entgegen. Die äußersten Teile des Moleküls sind ja gerade die nicht durch flankierende Atome abgeschirmten Elektronen; diese nicht an chemischen Bindungen beteiligten Elektronen müssen wegen ihrer gegenseitigen Abstoßung offenbar das Volumen des Moleküls und damit auch den P vergrößern. In diesem Sinn erklären sich auch die [wie bei Zerlegung (3)] positiven Ring-Inkremete als verursacht dadurch, daß die bei engen Ringen (kleinen Winkeln der Bindungen) einander stark genäherten Bindungs-Elektronen teilweise zu peripheren Elektronen werden.

Tabelle
der wichtigsten neuen Atom- und Ring-Konstanten.

	Sugdensch Werte (1)	Neue Zerlegungen:		
		(2)	(3)	(4)
H.....	+ 17.1	+ 5.5	+ 28.7	+ 17.1
C.....	+ 4.8	+ 28.0	+ 51.2	+ 4.8
N.....	+ 12.5	+ 24.1	+ 47.3	—10.7
O.....	+ 20.0	+ 20.0	+ 43.2	—26.4
P.....	+ 37.7	+ 49.3	+ 72.5	+ 14.5
S.....	+ 48.2	+ 48.2	+ 71.4	+ 1.8
Cl.....	+ 54.3	+ 42.7	+ 65.9	—15.3
Dreiring.....	+ 16.7	— 6.5	+ 16.7	+ 16.7
Vierring.....	+ 11.6	—11.6	+ 11.6	+ 11.6
Fünfring.....	+ 8.5	—14.7	+ 8.5	+ 8.5
Sechsring.....	+ 6.1	—17.1	+ 6.1	+ 6.1

5. Diese verschiedenen neuen Möglichkeiten der Zerlegung zeigen klar, daß man keineswegs auf die Oktett-Regel als leitendes Prinzip angewiesen ist. Damit entfallen aber so unwahrscheinliche Konsequenzen wie

^{4a)} Für jedes periphere Elektron sind also 11.6 Einheiten zuzuzählen.

⁵⁾ Ein Hinweis auf eine derartige Auffassung findet sich bereits bei Sugden, Journ. chem. Soc. London 1929, 323ff.

die Bindung durch eine ungerade Anzahl von Elektronen bei normalen Verbindungen ohne Radikalcharakter, die bisher eine gewisse Skepsis gegenüber den früher vorgeschlagenen Zerlegungen wohl rechtfertigten.

6. Für die praktische Berechnung möchten wir nur die Zerlegung (2) vorschlagen. Die Vorzüge ihrer außerordentlichen Einfachheit zeigen sich besonders bei bisher kompliziert zu berechnenden Beispielen, etwa den α , α -substituierten Phoronen oder den Metall-Acetylacetonaten. Die Bedeutung der P-Methode liegt ihrem Wesen nach in dem Nachweis der Ringbildung und in der Prüfung von Bruttoformeln für besondere Fälle⁶⁾; beide Punkte kommen in der vorgeschlagenen Zerlegung am klarsten zum Ausdruck. Neue Untersuchungen zur Erweiterung des Materials der Methodik müßten sich in diesem Sinn in erster Linie mit ringförmigen Verbindungen, besonders Heterocyclen befassen. Ausdrücklich bemerkt sei noch, daß die nach den neuen Zerlegungen (2), (3) und (4) berechneten „theoretischen“ P-Werte in allen Fällen (außer den zwei oben angegebenen) mit den Sugdenschen dem Betrage nach übereinstimmen (wenn man von dem — aus früher erörterten Gründen⁷⁾ — zu vernachlässigenden Sugdenschen Inkrement der polaren Valenz von -1.6 Einheiten absieht).

Eine ausführliche Darlegung mit einer Durchrechnung an zahlreichen Beispielen wird demnächst an anderer Stelle erscheinen.

335. Einar Biilmann und Niels Berg: Über die Reduktionspotentiale der Alloxantine und über die Darstellung der Alloxane und der Alloxantine.

(Eingegangen am 20. Juni 1930.)

Die vorliegende Abhandlung zerfällt in drei Teile, nämlich (A) die Messung der Reduktionspotentiale verschiedener Alloxantine, (B) die Darstellung des Äthyl-theobromins und des Dimethyl-diäthyl-alloxantins und (C) ein besonderes Verfahren zur Darstellung gewisser Alloxane und Alloxantine mit Benzal-barbitursäuren als Zwischengliedern. Trotz der Verschiedenheit der speziellen Aufgaben und Methoden der drei Teile sind diese miteinander eng verknüpft, indem Teil B und C die Versuche beschreiben, die wir zur Darstellung der zur Untersuchung in Teil A benötigten Verbindungen angestellt haben, und deshalb haben wir die ganze Untersuchung in einer Abhandlung mitgeteilt.

A. Über die Reduktionspotentiale der Alloxantine.

I.

In früheren Arbeiten haben Biilmann und seine Mitarbeiter die Reduktionspotentiale einiger Alloxantine gemessen. Untersucht wurden das gewöhnliche Alloxantin (Biilmann¹⁾, Biilmann und Lund²⁾), Tetramethyl-alloxantin (Biilmann und Lund²⁾), Dimethyl-alloxantin

⁶⁾ vergl. Mumford u. Phillips, Journ. chem. Soc. London 1928, 155.

⁷⁾ vergl. das Referat des Verfassers, Ztschr. angew. Chem. 1929, 874 links unten.

¹⁾ Kinydroners Brintning (Kopenhagen 1920).

²⁾ Ann. Chim. [9] 19, 137 [1923].