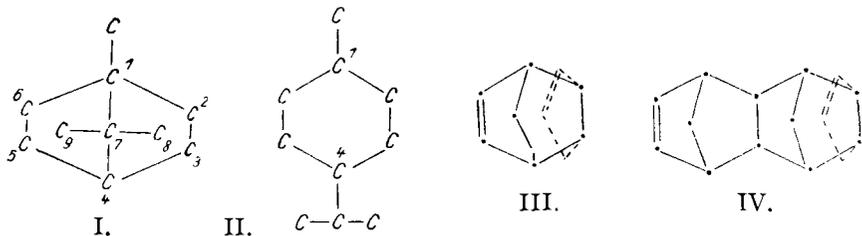


252. Josef Pirsch: Beziehungen zwischen Konstitution und Größe der molaren Schmelzwärme organischer Verbindungen. Der Einfluß der Ringspannung.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Universitäts-Laborat. in Wien.]

(Eingegangen am 20. Juni 1934.)

In einer vor 2 Jahren in den „Berichten“ erschienenen Arbeit¹⁾ wies ich nach, daß bicyclische Verbindungen vom Typus des Camphers (I) sehr hohe molare Schmelzpunkts-Erniedrigungen zeigen, daß jedoch Vertreter vom *p*-Menthan-Typus (II), die sich strukturell durch Aufspaltung der *endo*-Isopropylen-Brücke beim C₁ Atom vom Camphan ableiten lassen, bedeutend kleinere Molardepressionen haben (im Verhältnis 6:1). Damals blieb die Frage noch ungelöst, ob für das starke Absinken der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung die Aufspaltung der >C(CH₃)₂-Brücke und die damit bewirkte Spannungs-Änderung oder die Streckung des Moleküles nach einer Richtung bei der Aufspaltung den entscheidenden Einfluß ausübt. An Hand eines größeren Untersuchungs-Materials konnte ich später²⁾ feststellen, daß für die hohen Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung in erster Linie die nach allen Richtungen fast gleich stark betonte räumliche Ausdehnung des Moleküles maßgebend ist, wie sie zahlreiche Vertreter der bicyclischen Verbindungen zeigen. Aber auch die Starrheit im Molekülbau dieser Verbindungen war für die Größe der Molardepressionen in Erwägung zu ziehen. Ebenso kann auch die Spannung, die im Bicyclo-heptan-Ring-[1.2.2] recht beträchtlich ist, für die Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung mitbestimmend wirken. In einer späteren Untersuchung³⁾ konnte ich jedoch wahrscheinlich machen, daß die beiden zuletzt genannten Einflüsse für die Größen-Änderung der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung nicht zur Geltung kommen. So kann man wohl mit Recht den Abfall der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung von 46 auf 9, den das α -Tri-cyclopentadien (IV) und das Dihydro- α -tri-cyclopentadien gegenüber den entsprechenden dimeren Verbindungen (III) zeigen, nur auf die Streckung des Moleküles nach einer Richtung hin zurückführen, da gleichzeitig dabei der mehr oder minder starre Molekülbau, sowie die Spannung in den trimeren Produkten des Cyclopentadiens gegenüber den Dimeren sogar verdoppelt erhalten bleiben.



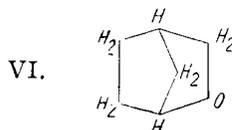
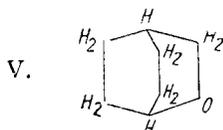
Eine einwandfreie Feststellung, in wie weit die Ringspannung in der molaren Schmelzwärme und damit im Zusammenhang stehend in der molaren

¹⁾ Pirsch, B. **65**, 1839 [1932].

²⁾ Pirsch, B. **66**, 1694 [1933].

³⁾ Pirsch, B. **67**, 101 [1934].

Schmelzpunkts-Erniedrigung zum Ausdruck kommt, kann getroffen werden, wenn man die Untersuchung auf die beiden folgenden bicyclischen Ketone: 2,5-*endo*-Äthylen-cyclohexanon (V) und 2,5-*endo*-Methylen-cyclohexanon (VI) ausdehnt. Beide Verbindungen sind in ihrem Aufbau überaus ähnlich, ein konstitutiver Unterschied besteht eigentlich nur im Spannungsmoment, hervorgerufen durch die Differenz einer CH₂-Gruppe. Erstere Verbindung ist durch ein spannungsloses Ringsystem ausgezeichnet, während die zweite Verbindung der Nor-campher, dieselbe Ringspannung besitzt, die in der Camphergruppe anzutreffen ist.



2,5-*endo*-Äthylen-cyclohexanon:

Im nachstehenden sind die Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung von 2,5-*endo*-Äthylen-cyclohexanon wiedergegeben, wie sie aus der Formel $E = \frac{M.L}{S.\Delta} \cdot \frac{1}{1000}$ zu errechnen sind:

	in mg Lösungsmittel	Δ	E
0.665 mg Azobenzol	12.28	10.0°	33.63
0.568 „ Methyl- β -naphthyl-äther	12.49	9.7°	33.72
0.664 „ Acenaphthen	12.18	11.6°	32.79
0.739 „ Äthyl- β -naphthyl-äther	12.13	11.8°	33.33
0.942 „ Trional	12.32	10.2°	32.32
0.914 „ Brom-codein	12.36	6.2°	31.71
0.717 „ Acetphenetidin	13.22	9.9°	32.70
		im Durchschnitt	32.9

Nor-campher	in mg Lösungsmittel	Δ	E
0.705 mg Azobenzol	14.28	10.0°	36.88
0.627 „ Methyl- β -naphthyl-äther	13.83	10.8°	37.66
0.861 „ Trional	13.38	10.0°	37.65
0.957 „ Brom-codein	11.93	7.5°	35.36
0.841 „ Äthyl- β -naphthyl-äther	15.54	11.6°	36.89
0.830 „ Piperonal	18.05	11.5°	37.53
0.749 „ <i>p</i> -Nitro-benzylecyanid	13.60	12.4°	36.49
0.872 „ Dimethyl-morphimethin	12.75	8.6°	37.50
0.725 „ Santonin	12.59	8.2°	35.95
0.686 „ Acenaphthen	15.00	10.4°	35.04
		im Durchschnitt	36.6

An den fast gleich hohen Werten der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen ist zu ersehen, daß die Ringspannung keinen nennenswerten Einfluß auf die Größe dieser Stoffkonstante hat.

Ganz zweifellos aber bestätigt ein anderer bemerkenswerter Umstand die Tatsache, daß es für die Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung gleichgültig ist, ob eine Ringspannung vorliegt oder nicht. Vor längerer

Zeit⁴⁾ konnte ich beobachten, daß die Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung von Lösungsmitteln, die dem Campher-Typus angehören, direkt proportional dem Molekulargewicht der betreffenden Lösungsmittel sind. In der Mehrzahl der Fälle (bei allen Lösungsmitteln mit ungefähr derselben Schmelzpunkts-Lage) ist diese Übereinstimmung sehr genau, im übrigen ist diese Regelmäßigkeit mit großer Annäherung erfüllt.

Dieselbe Verhältniszahl zwischen Molardepression und Molekulargewicht zeigt nun auch das spannungsfreie 2.5-*endo*-Äthylen-cyclohexanon. Im nachstehenden sind mit Absicht nur jene Verbindungen aus der Campher-Gruppe mit angeführt, die zugleich ungefähr dieselbe Schmelzpunkts-Lage haben wie das 2.5-*endo*-Äthylen-cyclohexanon:

	Molardepression		Mol.-Gewicht	
	Schmelzp.	E	M	E/M
2.5- <i>endo</i> -Äthylen-cyclohexanon	178 ⁰	32.9	124.1	0.265
Campher	178 ⁰	40.0	152.1	0.263
2.6-Dichlor-camphan (Pinen-dichlorid)	174 ⁰	56.2	207.0	0.270
2.6-Dibrom-camphan (Pinen-dibromid)	170 ⁰	80.9	296.0	0.273
Bornylamin	164 ⁰	40.6	153.2	0.265

Für das Auftreten sehr hoher Molardepressionen ist daher einzig und allein der eigenartige Bau des Bicyclo-heptan-[1.2.2]- und Bicyclo-octan-[2.2.2]-Systems maßgebend, der rein anschaulich durch die nach allen drei Raumrichtungen gleich stark betonte Ausdehnung gekennzeichnet ist.

Berechnet man aus den vorhin angeführten molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen nach der van't Hoff'schen Formel $w = \frac{R \cdot T^2}{1000 \cdot E}$ die Schmelzwärmen und multipliziert sie mit dem Molekulargewicht der betreffenden Verbindung, so erhält man die molaren Schmelzwärmen, die bezeichnender Weise fast denselben Wert haben.

Molare Schmelzwärme:

2.5- <i>endo</i> -Äthylen-cyclohexanon	1.54 kcal
Campher	1.55 „
2.6-Dichlor-camphan (Pinen-dichlorid)	1.47 „
2.6-Dibrom-camphan (Pinen-dibromid)	1.44 „
Bornylamin	1.44 „

Mit anderen Worten: Es ist der gleiche Energie-Aufwand erforderlich, um eine Gramm-Molekel zu schmelzen, gleichgültig ob das stark gespannte Ringsystem Bicyclo-heptan-[1.2.2] oder die spannungslose Ringanordnung Bicyclo-octan-[2.2.2] vorliegt. Wesentliche Voraussetzung für die Konstanz der molaren Schmelzwärme ist die fast gleiche Schmelzpunktslage der zu vergleichenden Verbindungen. Aus dem obigen Beispiel ist wohl am besten erwiesen, daß das Moment der Ringspannung in der molaren Schmelzwärme nicht zum Ausdruck kommt. Dies ist sehr verständlich, wenn man sich vor Augen hält, daß bei Verbindungen mit

⁴⁾ Pirsch, B. 65, 1839 [1932].

gespannten Ringsystemen das Moment der Spannung im flüssigen Zustand wie auch bei Dampfform erhalten bleibt.

Wohl aber kommen die Spannungs-Verhältnisse zur Geltung, wenn der Atomverband innerhalb des Moleküles etwa durch die Verbrennung aufgehoben wird. An Hand der Bestimmung der molaren Verbrennungswärmen konnten für die Größe der aus der Valenz-Ablenkung berechneten Spannung adäquate Werte hinsichtlich des Energie-Inhaltes zumindest bei den stärker gespannten Systemen gefunden werden⁵⁾.

Diese experimentelle Prüfung der Spannungs-Theorie wurde auch beim Vergleich der beiden Isomeren *cis*-Campher und *cis*- β -Dekalon herangezogen und dabei die im bicyclischen System des Camphers auftretende Spannung mit 8–9 kcal/Mol gleichgesetzt⁶⁾. Nun haben aber besonders L. Ruzicka und P. Schläpfer⁷⁾ in der letzten Zeit darauf aufmerksam gemacht, daß die Verbrennungswärme für eine CH₂-Gruppe eines Polymethylenringes nicht nur von der Anzahl der Ringglieder abhängig ist, sondern auch durch die dem Ring angefügten Methylgruppen verändert wird. Dieser Umstand, der sicher bei dem der Struktur nach vollkommen verschieden gebauten Verbindungen Campher und *cis*- β -Dekalon zu berücksichtigen ist, läßt den für die Spannung errechneten kalorischen Effekt etwas fraglich erscheinen. Mit größerer Sicherheit wird hingegen beim Vergleich des spannungs-freien 2.5-*endo*-Äthylen-cyclohexanons mit dem gespannten 2.5-*endo*-methylen-cyclohexanon (Modellspannung 77⁰ 22') der Energie-Betrag zu ermitteln sein, der für die im Nor-campher herrschende Spannung maßgebend ist. Für beide Verbindungen stehen bereits die molaren Verbrennungswärmen nach G. Becker und W. A. Roth⁸⁾ zur Verfügung. Für die Ausrechnung der molaren Verbrennungswärmen auf den Dampfzustand sind noch die Werte der Verdampfungswärmen, sowie die der Schmelzwärmen zu berücksichtigen. Die von mir bestimmten molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen ergeben nach der van't Hoff'schen Formel die entsprechenden Schmelzwärmen, die, auf 1 Mol bezogen, für das 2.5-*endo*-Äthylen-cyclohexanon 1.54 kcal, für den Nor-campher 0.82 kcal betragen. Die Verdampfungswärmen wurden nach Trouton berechnet. Es ergibt sich nun bei der Ausrechnung für den Unterschied einer CH₂-Gruppe der kalorische Betrag von 151.7 kcal. Berechnet man aus der molaren Verbrennungswärme von Cyclohexan⁹⁾ mit 938.5 kcal (konst. Druck) + seiner Verdampfungswärme von 6.4 kcal den kalorischen Betrag für 1 CH₂, so erhält man für ein Cyclohexan-Methylen den Wert von 157.5 kcal. Zieht man von diesem letzten Betrag 151.7 kcal ab, so verbleiben noch 5.8 kcal. Die Ringspannung, die in einer Bicyclo-heptan-[1.2.2]-Gramm-Molekel vorherrscht, entspricht einem kalorischen Wert von 5.8 kcal. Dieser Betrag stimmt verhältnismäßig gut überein mit jenen Werten, die vor wenigen Monaten K. Alder und G. Stein¹⁰⁾ aus sehr interessanten Überlegungen heraus für

⁵⁾ W. Hückel, Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie, Fortschr. Chem. Physik u. physikal. Chemie **19**, Heft 4 [1927].

⁶⁾ W. Hückel, A. **451**, 142 [1927].

⁷⁾ L. Ruzicka u. P. Schläpfer, Helv. chim. Acta **16**, 166 [1933].

⁸⁾ G. Becker u. W. A. Roth, B. **67**, 631 [1934].

⁹⁾ W. A. Roth u. v. Auwers, A. **407**, 154 [1914].

¹⁰⁾ K. Alder u. G. Stein, B. **67**, 621 [1934].

den Spannungs-Einfluß in diesem Ringsystem zwischen 6.3 und 8 kcal ermittelt haben.

Zur Darstellung von 2.5-*endo*-Äthylen-cyclohexanon diente mir das käufliche Cyclohexanol als Ausgangsmaterial. Über das Cyclohexen und 1.2-Dibromid des Cyclohexens erhielt ich zuerst nach der Vorschrift von Crossley¹¹⁾ durch Erhitzen mit Chinolin ein Gemenge von Δ^{1-3} - und Δ^{1-4} -Cyclohexadien. Bequemer und billiger verfährt man jedoch bei der Darstellung von Cyclohexadienen, wenn man 2.4 Mol Chinolin im Ölbad auf 190° Badetemperatur erhitzt und sodann tropfenweise 1 Mol *o*-Dibrom-cyclohexan zufließen läßt. Es destilliert bei Verwendung eines mittellangen Fraktionier-aufsatzes ein brom- und chinolin-freies Cyclohexadien in sehr guter Ausbeute über, das einmal mit sehr wenig verd. Schwefelsäure gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und dann nochmals fraktioniert wird. Aus Δ^{1-3} -Cyclohexadien erhält man hierauf nach der „Diels-Synthese“ von O. Diels mit Acrolein den 2.5-*endo*-Äthylen-tetrahydro-benzaldehyd, der zum Hexahydroprodukt hydriert und in das entsprechende Enol-acetat¹²⁾ übergeführt wird. Aus letzterem kann durch Ozon-Einwirkung 2.5-*endo*-Äthylen-cyclohexanon¹²⁾ erhalten werden. Mindestens in ebenso guter Ausbeute, jedoch bequemer ist das 2.5-*endo*-Äthylen-cyclohexanon zu gewinnen, wenn man das Enol-acetat des 2.5-*endo*-Äthylen-hexahydro-benzaldehydes in der 10-fachen Menge Eisessig aufnimmt und zu dieser Lösung die berechnete Menge Chromsäure, in 80-proz. Essigsäure gelöst, zufließen läßt. Unter Selbst-erwärmung läßt sich die Oxydation am günstigsten bei 55° durchführen. Nachher wird die Reaktionslösung einige Zeit in einem Warmbade von 65° belassen. Die Reaktionslösung wird sodann mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und 2-mal ausgeäthert; nach Abdestillieren des getrockneten Äthers wird das Keton nach der schon beschriebenen Weise¹²⁾ über das Semicarbazon gereinigt.

Den Nor-campher haben zuerst Hintikka und Komppa¹³⁾ beschrieben. O. Diels und K. Alder¹⁴⁾ erhielten dieses Keton durch Oxydation mit Ozon aus dem Enol-acetat des 2.5-*endo*-Methylen-hexahydro-benzaldehydes. Aber auch hier ist aus letzterer Verbindung durch Chromsäure-Einwirkung der Nor-campher in sehr guter Ausbeute und bequem zu erhalten. Die Oxydation mit Chromsäure wird bei 15—20° durchgeführt.

253. Isobel Agnes Smith: Über den Mechanismus der asymmetrischen katalytischen Racemisation des Amygdalins.

[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, Dundee, St.-Andrews-Universität.]

(Eingegangen am 28. Mai 1934.)

Im Anschluß an die Arbeit von McKenzie und Smith über die asymmetrische katalytische Racemisation¹⁾ wurden jetzt weitere Untersuchungen über die Einwirkung einer Spur methylalkoholischen Kalis auf Amygdalin²⁾ ausgeführt, um Aufschluß über den Mechanismus zu gewinnen, nach dem die Racemisation verläuft.

¹¹⁾ Crossley, Journ. chem. Soc. London **85**, 1416 [1904] sowie C. Harries u. H. v. Splawa-Neyman, B. **42**, 693 [1909].

¹²⁾ O. Diels u. K. Alder, A. **478**, 144 [1930].

¹³⁾ Hintikka u. Komppa, Ann. Acad. Scient. Fennicae (A) **10**, 22, 1 [1918].

¹⁴⁾ O. Diels u. K. Alder, A. **470**, 76 [1929].

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **123**, 1962 [1923], **125**, 1582 [1924]; B. **58**, 894 [1925].

²⁾ Smith, B. **64**, 1115 [1931].