

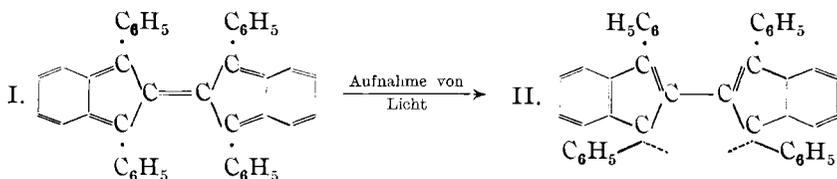
diglich betonen, daß die weitere Untersuchung des Ptero-santalins im Gange ist. Wir haben außer dem Hydrochlorid ein krystallisiertes Pikrat, sowie krystallisierte Acetyl- und Benzoylprodukte dargestellt, worüber wir, ebenso wie über das spektrale Verhalten von Ptero-santalins und Ptero-santalins-Hydrochlorid und über unsere weiteren Ergebnisse in Kürze an anderer Stelle berichten werden.

275. Alexander Schönberg: Über die Diradikal-Formel des Rubrens und über die Konstitution seines dissoziierbaren Peroxyds, II. Mittel. ¹⁾: Erwiderung auf die unter gleichem Titel erschienene Arbeit von Charles Dufraisse.

(Eingegangen am 23. Juni 1934.)

In seiner soeben erschienenen Mitteilung ²⁾ hält mir Ch. Dufraisse vor, daß ich bei meiner letzten Veröffentlichung seine vor einigen Monaten erschienene Publikation ³⁾ nicht berücksichtigt hätte. Dies ist richtig, sie war mir seinerzeit nur durch das Zentralblatt-Referat ^{3a)} bekannt. Dieses enthält einige wertvolle Ergebnisse der Dufraisseschen Untersuchungen nicht (vergl. Abschnitt II dieser Mitteilung), welche mir daher damals unbekannt geblieben sind. Ich bedaure dies sehr, denn sonst hätten einige Zeilen meiner jüngsten Veröffentlichung anders gelautet. — Zweck dieser Mitteilung ist, die weit übertriebenen Prioritäts-Ansprüche von Ch. Dufraisse auf ihr richtiges Maß zurückzuführen, und auf seine Einwürfe zu erwidern.

I. Über die Fähigkeit des Rubrens, in ein Biradikal überzugehen: Das Kernstück meiner damaligen Ausführungen: Rubren (I), eine in der Dunkelheit nicht oxydable Verbindung, wird durch das Licht in das Biradikal (II) übergeführt, und dieses ist mit Hilfe seiner beiden 3-wertigen Kohlenstoffatome fähig, Luft-Sauerstoff zu addieren. — Von diesen Überlegungen ist in dem Aufsatz des Hrn. Dufraisse nichts enthalten, nicht einmal andeutungsweise wird auseinandergesetzt, daß Rubren durch irgendwelche Einflüsse in ein Biradikal übergehen könnte. Hierauf sei hingewiesen, weil die einleitenden Worte von Hrn. Dufraisse den Leser zu einer gegenteiligen Ansicht verleiten können, dies m. E. sogar der Fall sein muß. Diese lauten: „In seiner kürzlich erschienenen Arbeit stellt A. Schönberg Resultate als neu hin, die zum größten Teil von meinen Mitarbeitern und mir schon früher veröffentlicht worden sind. Besonders habe ich die Diradikal-Formel der Rubrene II. . . . vor ihm publiziert.“



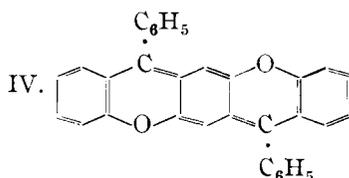
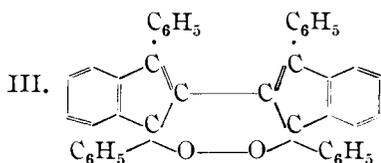
¹⁾ I. Mittel.: B. **67**, 633 [1934].

²⁾ B. **67**, 1021 [1934].

³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 837—840 [1933].

^{3a)} C. **1934**, I 1040.

II. Konstitution und thermischer Zerfall des Rubrenperoxyds: Für das Rubren-peroxyd habe ich s. Zt.¹⁾ die Formel III als erwiesen angesehen und den Zerfall dieser Verbindung, welcher zur Bildung von Rubren führt und sich unter Abgabe von Sauerstoff und Ausstrahlung von Licht vollzieht, wie folgt gedeutet: Rubren-peroxyd geht unter Abgabe von O₂ in II über, welches sich hierauf unter Licht-Ausstrahlung in die valenz-normale Form umlagert. — Hier und nur hier kann Ch. Dufraisse Prioritäts-Ansprüche mit Recht geltend machen. Er hat nämlich in der mir s. Zt. unbekannt gebliebenen Mitteilung die Formel III für Rubren-peroxyd trotz vieler Bedenken als eine „vorläufige“ angegeben^{3b)}, und er hat die Vermutung ausgesprochen, daß der Übergang von Rubren-peroxyd in Rubren über das Restmolekül II verläuft^{3b)}.



In diesem Zusammenhang schreibt Ch. Dufraisse: „Weiter hat A. Schönberg es übersehen, daß die Formel III eine ganz außergewöhnliche Eigenschaft eines organischen Körpers ausdrücken sollte: nämlich die Eigenschaft, wie sie die Oxy-rubene besitzen, beim Erhitzen ihren Sauerstoff in freiem Zustand abzugeben. Da man hier auf analoge Beispiele nicht zurückgreifen kann, weil es keine gibt⁶⁾, um in üblicher Weise durch Vergleich mit ähnlichen Verbindungen den vermuteten Bau der Moleküle zu begründen, muß die Richtigkeit der vorgeschlagenen Formel von Grund aus gerechtfertigt werden.“

Ich bin nicht der Ansicht, daß die Oxy-rubene (von mir als Rubrenperoxyde bezeichnet, vergl. III) hinsichtlich der Abgabe von Sauerstoff analogielos dastehen, wie Dufraisse behauptet, und kann mich daher auch seinen diesbezüglichen Folgerungen nicht anschließen. Ich verweise u. a. auf das von H. Liebermann und Jean Barollier⁴⁾ entdeckte Chromanorufen (IV), welches ein Peroxyd bildet, von dem berichtet wird: „Der Sauerstoff ist nur lose gebunden, da die Substanz beim Schmelzen und auch schon beim Erhitzen in höhersiedenden organischen Mitteln wieder in Chromanorufen übergeht.“

III. Reaktionen des Rubren-peroxyds und ihre Deutungen: Seit Jahren sind eine Reihe von Reaktionen des Rubren-peroxyds bekannt, über deren Chemismus Vermutungen bisher nicht geäußert wurden; es handelt sich z. B. um die Bildung von XI, resp. VIII, bei der Einwirkung von MgJ₂ oder von Grignardschen Lösungen auf Rubren-peroxyd (III). — Da Zwischenprodukte bei diesen Reaktionen bisher nicht aufgefunden wurden, so bin ich zu ihrer Deutung so vorgegangen, daß ich mich auf experimentell

^{3b)} Im Zentralblatt-Referat nicht erwähnt.

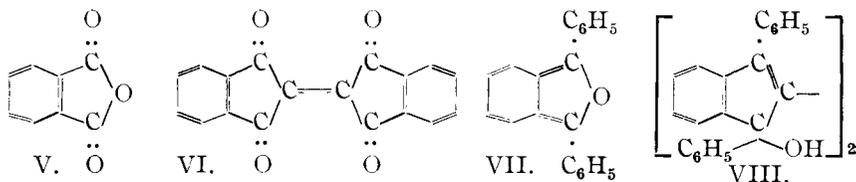
⁴⁾ A. 509, 38 [1934]. Die Entdecker weisen auf die engen Beziehungen zwischen den Verbindungen I und IV ausdrücklich hin. Möglicherweise kann auch das Chromanorufen — wie Rubren — sich in ein Biradikal umlagern.

gesicherte Analogien aus der Chemie anderer Peroxyde gestützt habe. Dies ist m. E. der einzige Weg, um überhaupt vorwärts zu kommen. Meine Bemühungen fertigt Dufraisse wie folgt ab: „Den Reaktions-Mechanismus, den Hr. Schönberg gibt, um die von mir und meinen Mitarbeitern beschriebenen Reaktionen und Konstitutionsformeln zu erklären, muß ich mit der größten Zurückhaltung aufnehmen. Das Wenigste, was man darüber sagen kann, ist, daß den vorgeschlagenen Erklärungen jede experimentelle Grundlage mangelt.“ Ich halte eine solche Kritik für unfruchtbar, Hr. Dufraisse hätte m. E. zeigen müssen, aus welchen Gründen er meine Analogie-Schlüsse nicht für gerechtfertigt hält, damit mir die Möglichkeit gegeben wird, seine Bedenken zu widerlegen; oder aber, er hätte versuchen müssen, meine von ihm abgelehnten Anschauungen hinsichtlich des Reaktions-Chemismus durch andere zu ersetzen — nichts dergleichen ist aber geschehen.

IV. Rubren-peroxyd und Triphenylmethyl-peroxyd: Hr. Dufraisse hält mir vor, daß ich in meinen früheren Ausführungen das unterschiedliche Verhalten von Triphenylmethyl-peroxyd und Rubren-peroxyd beim Zerfall nicht erklärt habe. (Letztere Verbindung zerfällt bekanntlich nicht unter Bildung von Triphenylmethyl und Sauerstoff.) Ich halte dies für keinen Fehler, unsere Kenntnis von dem Chemismus des Zerfalls organischer Peroxyde ist viel zu gering, als daß es möglich wäre, schon jetzt diesbezügliche „Erklärungen“ abzugeben.

Die Überlegungen, welche Hr. Dufraisse anstellt, um das unterschiedliche Verhalten von Triphenylmethyl- und Rubren-peroxyd beim Zerfall zu erklären, halte ich nicht für richtig. Seine Überlegungen, aus welchen folgt, daß Triphenylmethyl-peroxyd nicht in Triphenylmethyl und Sauerstoff zerfallen kann, lassen sich nämlich ohne weiteres auf das Triphenylmethyldisulfid, $(C_6H_5)_3C.S.S.C(C_6H_5)_3$, übertragen und führen hier zu dem Schlusse, daß diese Verbindung nicht in Triphenylmethyl und Schwefel zerfallen kann. In Wirklichkeit findet dieser Zerfall bekanntlich schon bei Zimmer-Temperatur statt⁵⁾.

V. Rubren und Diphenyl-1.3-benzofuran-(2) (VII): Hr. Dufraisse schreibt: „...le diphenyl-benzofurane est en quelque sorte un ‚hemi-rubène‘ à cette différence près qu’un atome d’oxygène remplace le carbone central dans le pentagone, échange qui, d’après les exemples connus⁶⁾, laisse subsister d’incontestables analogies.“ Ich stehe nicht auf dem Standpunkt, daß die Formeln von I und VII eine unbestreitbare Ähnlichkeit dieser Verbindungen voraussehen lassen, und muß daher die sehr weitgehenden Folgerungen, welche Hr. Dufraisse aus dieser Annahme gezogen hat, ablehnen. An Stelle von weitläufigen Erklärungen soll an einem Beispiel die Unrichtigkeit seiner Annahme gezeigt werden: Rubren (I) verhält

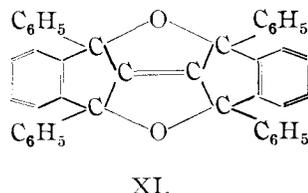
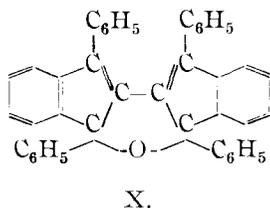
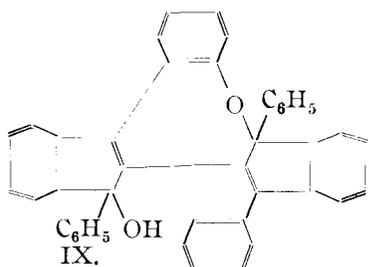


⁵⁾ Blicke, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 1965 [1923].

⁶⁾ Im Original kein Sperrdruck.

sich zu Diphenyl-benzofuran (VII) wie Anhydro-bis-diketo-hydrinden (VI) zu Phthalsäure-anhydrid (V), und niemand wird behaupten wollen, daß das chemische Verhalten von V und VI von einer „unbestreitbaren Ähnlichkeit“ ist, was der Fall sein müßte, wenn die obige Annahme von Dufraisse zu Recht bestünde.

VI. Konstitution der Verbindung $C_{42}H_{28}O_2$. Ich habe Formel IX für eine von L. Enderlin⁷⁾ entdeckte Verbindung vorgeschlagen, sie ist m. E. im Einklang mit ihrer Bildung und ihren Eigenschaften. Letzteres bezweifelt Hr. Dufraisse, als Grund für diese Anschauung führt er folgendes an: Die Verbindungen III, X und XI lassen sich zu Rubren reduzieren, solches ist aber bei der von Enderlin entdeckten Verbindung noch nicht gelungen. Dufraisse meint jedoch, dies müßte im Hinblick auf die Reduzierbarkeit von III, IX und X zu Rubren der Fall sein, falls Formel IX richtig wäre. — Ich kann mich diesen Folgerungen nicht anschließen. Formel IX läßt eine Reduzierbarkeit von $C_{42}H_{28}O_2$ zu Rubren nicht unbedingt voraussehen (eine Reihe von anderen Reduktionsprodukten ist durchaus denkbar!); ich kann nicht einsehen, warum der 7-gliedrige heterocyclische Ring von IX sich bei der Reduktion genau so verhalten muß, wie die 5-, resp. 6-gliedrigen heterocyclischen Ringe von X, XI und III.



Im Rahmen dieser kurzen Mitteilung ist es unmöglich, auf die sehr umfangreiche Veröffentlichung von Hr. Dufraisse⁸⁾ so einzugehen, wie ich dies möchte; ich muß mich darauf beschränken, solche Punkte zu erwähnen, die Hr. Dufraisse in seiner Antwort²⁾ an mich hervorgehoben hat. — Vor meiner letzten Publikation lag zwar ein sehr umfangreiches Material zur Rubren-Chemie vor, es war aber nicht gelungen, das Mosaik der Einzelbeobachtungen zu einem Bilde zu vereinigen. Mit Hilfe weniger, einfacher und einleuchtender Annahmen ist es mir möglich gewesen, die Natur des photochemischen Umlagerungsproduktes des Rubrens aufzuklären, die Bildungsweise des Rubren-peroxyds verständlich zu machen, seine Umlagerungs-Reaktionen zu deuten, und anderes mehr. Ich glaube nicht, daß es Hrn. Dufraisse gelungen ist, irgendwelches Material, welches gegen die von mir erstmalig vertretenen Anschauungen spricht, beizubringen.

⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **197**, 691 [1933].

⁸⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 789 [1933]. Diese Veröffentlichung — sie enthält keinen experimentellen Teil — ist trotzdem 60 Seiten stark.