

und tieferfarbig wird. Konz. Schwefelsäure greift das Betain bei gewöhnlicher Temperatur nicht an (keine HCl-Entwicklung).

0.0282 g Sbst. verbraucht. 3.20 ccm n_{10}^{20} AgNO₃. — 0.0641 g Sbst. verbraucht. 2.95 ccm J (Sb-Bestimm. nach H. Schmidt). — 8.268 mg Sbst.: 0.240 ccm N (23°, 757 mm).

C₉H₁₃Cl₅NSb. Ber. Cl 40.84, N 3.23, Sb 28.07.
Gef. „ 40.24, „ 3.33, „ 28.09.

Zur Hydrolyse löst man 1 g Chlorobetain in Aceton, gibt Wasser hinzu und 0.8 g 70-proz. wäßrige Überchlorsäure. Dann läßt man im Vakuum-Exsiccator eindunsten, behandelt den unter Zusatz von Wasser gebildeten Niederschlag noch einmal mit Aceton + Wasser + Überchlorsäure, läßt wiederum eindunsten und versetzt nochmals mit Wasser. Der nunmehr erhaltene Niederschlag wird aus heißer, verd., wäßriger Überchlorsäure umkrystallisiert und neben Natronkalk getrocknet. Farbloses, krystallinisches Pulver, welches bei offenem Erhitzen unter Knall explodiert. Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt; sie enthält kein ionogenes Chlor. Es liegt hier das Perchlorat (ClO₄)(H₃C)₃N.C₆H₄.SbO₃H₂ vor.

10.270 mg Sbst.: 0.305 ccm N (23°, 757 mm). — 0.0478 g Sbst. verbraucht. 2.35 ccm n_{10}^{20} -J (Sb-Bestimm. nach H. Schmidt).

Ber. N 3.44, Sb 29.98. Gef. N 3.41, Sb 30.05.

Bonn, Chem. Institut d. Universität, November 1934.

13. Otto Schmidt: Die inneren Energie-Verhältnisse organischer Substanzen, III. Mitteil.: Die experimentellen Unterlagen der Doppelbindungs-Regel; die Zucker-Spaltung.

(Eingegangen am 6. Dezember 1934.)

In den beiden ersten Veröffentlichungen^{1), 2)} waren die inneren Energie-Verhältnisse und die Substitutions-Regelmäßigkeiten aromatischer, carbocyclischer Substanzen, sowie die Beständigkeit und Reaktivität cyclischer Polyolefine [CH:CH]_n²⁾ auf Grund der Heitler-Londonschen Theorie und des aus der Doppelbindungs-Regel sich ergebenden Entfernungs-Gesetzes abgeleitet worden³⁾. Im folgenden sollen nun zunächst die experimentellen Unterlagen dieser für unsere Überlegungen grundlegenden Doppelbindungs-Regel gegeben werden. Diese Unterlagen sind teils der Literatur, teils eigenen Arbeiten entnommen. Alsdann soll die Doppelbindungs-Regel auf die Zucker-Spaltung angewandt werden.

Die Doppelbindungs-Regel besagt, daß in einer Kohlenstoffkette oder einem Kohlenstoffring die neben einer Doppelbindung stehende einfache Bindung verstärkt, die darauffolgende Bindung geschwächt ist, und daß sich dieser Wechsel von starker und schwacher Bindung mit abnehmender Intensität durch das ganze Molekül fortpflanzt.

Wir beschränken uns hier auf Verbindungen, die Doppelbindungen in Ketten und Ringen enthalten, die nur aus Kohlenstoffatomen bestehen; auf die wesentlich komplizierteren Verhältnisse bei Substanzen, die in den

¹⁾ O. Schmidt, B. **67**, 1870 [1934].

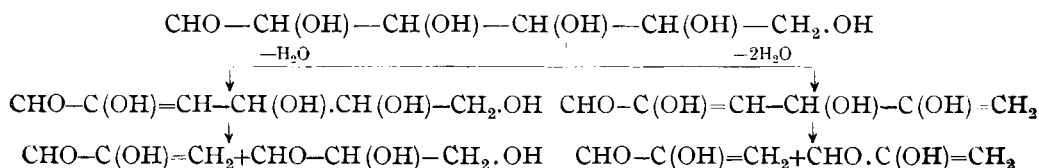
²⁾ O. Schmidt, B. **67**, 2078 [1934].

³⁾ vgl. auch O. Schmidt, Ztschr. Elektrochem. **40**, 211, 765 [1934].

Ketten oder Ringen Doppelbindungen zwischen C und anderen mehrwertigen Elementen enthalten, auf die Oda und Nomamoto⁴⁾ meine Doppelbindungs-Regel übertragen haben, soll in dieser Arbeit nicht eingegangen werden.

Es ist schon lange bekannt, daß in Allylverbindungen $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{R}$, wo R = Halogen, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel ist, die Bindung zwischen der Allylgruppe und dem Substituenten R besonders locker ist. v. Braun⁵⁾ hat in einer Reihe von Arbeiten über die Haftfestigkeit organischer Reste hierauf wohl als erster aufmerksam gemacht. Staudinger⁶⁾ hat etwas später auf die Bedeutung der Allylgruppierung bei der Spaltung von Kohlenwasserstoffen unter Bezugnahme auf die v. Braunschen Arbeiten hingewiesen. In den Spaltungsbildern für Tetrahydro-benzol von mir⁷⁾ und für Dipenten von Staudinger⁸⁾ ist die Doppelbindungs-Regel implicite enthalten. Die allgemeine Form der Regel wurde aus jahrelangen Arbeiten über Krack-Reaktionen abgeleitet. Aus ihr folgt, daß die Schwächung der 3. Bindung von der Doppelbindung (= 1) aus kein Charakteristikum der Allyl-Konfiguration ist, sondern ganz allgemein für einfache und substituierte Olefine und Cyclo-olefine gilt.

Aber auch die Verstärkung der unmittelbar neben der Doppelbindung gelegenen einfachen Bindung ist ein wichtiger Inhalt der Regel; sie wird nach allen Erfahrungen beim Kracken niemals gesprengt. Eine Formulierung der Zucker-Spaltung im Sinne der von Neuberger⁹⁾ mit Sprengung der Bindung 2 neben der Doppelbindung = 1,



ist daher, wenigstens soweit es den linken Teil des Schemas anbelangt, nicht möglich.

Die Tabelle 1 gibt eine Anzahl von Beispielen aus der Reihe der Olefine und Poly-olefine mit nicht konjugierten Doppelbindungen. Es sind nur einige typische Repräsentanten der einzelnen Gruppen: acyclische und cyclische Mono-olefine, acyclische Poly-olefine herangezogen. In vielen Fällen ist die Spaltreaktion eine Umkehr der Synthese, z. B. beim Dipenten, das aus Isopren entsteht, und den durch Dien-Synthese erhaltenen Verbindungen von Diels.

⁴⁾ R. Oda u. S. Nomamoto, Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl. **35**, 543 B — 546 B; C. **1933**, II 201; R. Oda, Scient. Papers Inst. phys. chem. Res. Tokyo **22**, 47—58 [1933]; C. **1934**, I 2571.

⁵⁾ J. v. Braun, B. **51**, 79 [1918]; J. v. Braun u. G. Lemke, B. **55**, 3538 [1922]; A. **436**, 299 [1924].


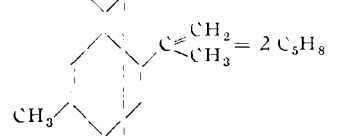
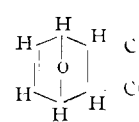
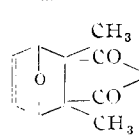
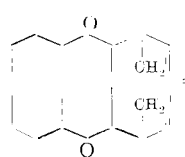
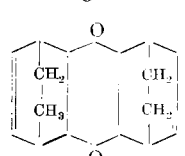
⁶⁾ H. Staudinger, W. Kreis u. W. Schilt, Helv. chim. Acta **5**, 746 [1922]; H. Staudinger u. A. Rheiner, Helv. chim. Acta **7**, 25 [1924]; H. Staudinger, B. **57**, 1205 [1924]; Helv. chim. Acta **7**, 24—25 [1924], **13**, 1336 [1930]; A. **468**, 6 [1929].

⁷⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 252499, Amer. Pat. 1070294.

⁸⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 257640.

⁹⁾ C. Neuberger in Hdb. d. Biochemie, II. Aufl., Bd. 2, S. 446 [1925]; C. Oppenheimer, Fermente, Bd. II, 1450 [1925]; A. Wohl, Biochem. Ztschr. **5**, 45 [1907].

Tabelle 1. Beispiele für die Doppelbindungs-Regel.

Verbindung	Ergebnis	Spaltung in Bindung	Autor
α -Butylen	$\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_3 \begin{cases} \text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \end{cases}$	3	Calin- gaert ¹⁰⁾
Natur- Kautschuk	$-\text{CH}_2.\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}:\text{CH}.\text{CH}_2-\text{CH}_2.\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}:\text{CH}.\text{CH}_2-\dots$	3	Williams ¹¹⁾
Ricinusölsäure- ester	$\text{CH}_3.[\text{CH}_2]_5.\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}$ $\text{O} \begin{cases} \text{---} \\ \text{---} \end{cases} \text{CH}.[\text{CH}_2]_7.\text{COOR}$ Önanthalddehyd + Undecylensäure-ester	3	Krafft ¹²⁾
Tetrahydro- benzol	 = $\text{C}_4\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	3	Schmidt ¹³⁾
Dipenten	 = $2 \text{C}_5\text{H}_8$	3	Staudin- ger ¹⁴⁾
Endoxo-tetra- hydro-phthal- säure-anhydrid	 = $\text{C}_4\text{H}_4\text{O} + \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$	3	v. Brock- hausen u. Bersch ¹⁵⁾
Dehydriertes Cantharidin	 = $\text{C}_4\text{H}_4\text{O} + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$	3	„
Endoäthylen- dihydro-an- thrachinon	 = $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	3	Diels u. Alder ¹⁶⁾
Di-endoäthy- len-tetra- hydro-an- thrachinon		3	„

¹⁰⁾ G. Calingaert, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 134 [1923]; Ch. D. Hurd, Pyrolysis [1929], S. 78. ¹¹⁾ Gr. Williams, Transact. Roy. Soc. London **1860**, 241.

¹²⁾ F. Krafft, B. **10**, 2034 [1877]; vergl. a. F. Becker, B. **11**, 1412 [1878]; H. Thoms. u. G. Fendler, C. **1901**, I 612.

¹³⁾ O. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. (A) **159**, 345 [1932].

¹⁴⁾ H. Staudinger, Dtsch. Reichs-Pat. 257640, s. a. Fußnote 6.

¹⁵⁾ F. v. Bruchhausen u. H. W. Bersch, Arch. Pharmaz. **266**, 697; C. **1929**, I 1700.

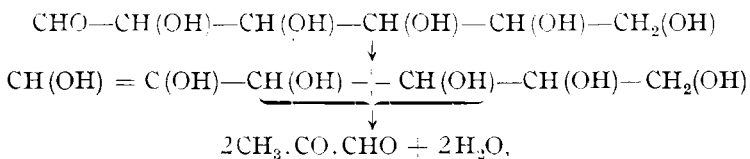
¹⁶⁾ O. Diels u. K. Alder, B. **62**, 2343, 2359 [1929].

Der Beweis für die Richtigkeit der Forderungen der Doppelbindungs-Regel, daß die neben der Kohlenstoffdoppelbindung stehende einfache Kohlenstoffbindung verstärkt, die darauf folgende Kohlenstoffbindung geschwächt wird, darf deshalb als erbracht betrachtet werden.

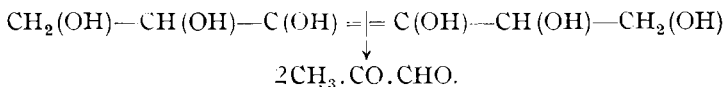
Die Doppelbindung übt also einen orientierenden Einfluß auf die Spaltung aus, die in erster Linie an der Bindung 3, die C:C-Bindung als 1 gerechnet, erfolgt. Man wird daher umgekehrt solche Spaltungen, bei denen eine ausgesprochene Orientierung der Spaltstelle erfolgt, auf die Anwesenheit oder intermediäre Bildung einer Doppelbindung in 3-Stellung zur aufgespaltenen Bindung zurückführen.

Dies gilt insbesondere für die Zucker-Spaltung; es sei daher gestattet, den Mechanismus dieser wichtigen Reaktion, den wir in der ersten Abhandlung kurz gestreift haben, etwas eingehender zu behandeln. Wir werden hierbei auch auf den Mechanismus der ganz analogen druck-hydrierenden Spaltung von Poly-alkoholen $C_nH_{2n+2}O_n$ eingehen, bei der die Zwischenprodukte der Gärung wie Methyl-glyoxal in Form der Hydrierungsprodukte¹⁷⁾ erhalten werden.

Bekanntlich zerfällt die Glucose bei der Gärung, wie Neuberg und seine Mitarbeiter fanden¹⁸⁾, primär in 2 Mole Methyl-glyoxal: $C_6H_{12}O_6 = 2CH_3.CO.CHO + 2H_2O$. Das Methyl-glyoxal geht dann im Verlauf mehrerer, von Neuberg formulierter Reaktionen in Alkohol und Kohlensäure über. Die Spaltung erfolgt somit bei gewöhnlicher Temperatur praktisch ausschließlich in der Bindung 3, und nach der Doppelbindungs-Regel muß daher die orientierende Doppelbindung in 1 stehen. Wir kommen somit zu folgender Deutung der Spaltung der Glucose:



d. h. die Bildung des 1.2-Dienols geht der Spaltung voraus. Es fragt sich, ob dieser Weg wahrscheinlich ist. Dies ist offenbar der Fall. Wir wissen ja, daß die Spaltung von Glucose in Methyl-glyoxal nicht nur bei der Gärung erfolgt, sondern auch bei Gegenwart von Alkali, das bekanntlich ein Katalysator für die Enolisierung der Aldehyd- und Ketongruppe ist. In der Tat hat schon Nef¹⁹⁾ angenommen, daß bei dieser Spaltung intermediär Dienele auftreten; er glaubt aber, daß es nicht das 1.2-, sondern das 3.4-Dienol sei, das das Vorprodukt der Spaltung bildet; er nimmt also an, daß die Doppelbindung vor der Spaltung zuerst die Stellen 1.2 und 2.3 durchlaufen habe:



Nach Nef sollen die 1.2-Dienole unter Bildung von Fünferketten, die 2.3-Dienole unter Bildung von Viererketten zerfallen. Diese Deutung ist mit der

¹⁷⁾ O. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. (A) **159**, 337 [1932].

¹⁸⁾ C. Neuberg u. M. Kobel, Naturwiss. **1930**, 427; das. noch weitere Literatur.

¹⁹⁾ J. U. Nef, A. **357**, 300 [1907], **376**, 1 [1910], **403**, 204 [1914].

quantitativen Sprengung in 3.4 bei der Gärung unvereinbar, da nicht einzusehen ist, warum die Sprengung nicht bereits in einem Zwischenstadium erfolgen sollte.

Die wahrscheinlichste Erklärung ist vielmehr die, daß bereits das 1.2-Dienol, die Enolverbindung der zugehörigen Aldose, das Zwischenprodukt ist, das zur Spaltung führt; in ihm ist gemäß der Doppelbindungs-Regel die Bindung 3 geschwächt und mithin zur Spaltung prädisponiert.

Wir schließen also, daß der Mechanismus bei der Spaltung des Glucose-Moleküls durch Gärung und Alkali der gleiche ist: Durch Oxo-cyclo-desmotropie²⁰⁾ wird zunächst eine ringfreie Aldose gebildet, die Enolisierung erleidet und 1.2-Dienol liefert, das dann in 3 gespalten wird.

Die Doppelbindungs-Regel sagt, daß auch die Bindung 5 schwach ist, wenn auch weniger schwach als die Bindung 3. Wie kommt es, daß die Spaltung mit Hefe ausschließlich in 3 erfolgt? Das ist offenbar in erster Linie eine Temperatur-Frage. Nehmen wir an, daß der Unterschied der Bindungs-Energie Δ zwischen den Bindungen 5 und 3 ~ 6 Cal. beträgt, was wahrscheinlich annähernd richtig ist, so würde das Verhältnis der Geschwindigkeiten zwischen den beiden Spaltungsreaktionen bei $200^\circ \text{e}^{\frac{6000}{2 \times 293}} : 1 = 28200 : 1$ sein; d. h., die Spaltung in 5 würde wegen ihrer 28200-mal kleineren Geschwindigkeit praktisch nicht in Erscheinung treten. Bei einem Unterschied von 5 Cal. wäre das Verhältnis immer noch 4450:1. Erst bei höheren Temperaturen müßte es merklich kleiner werden.

Verschiedene Beobachtungen deuten nun darauf hin, daß eine Spaltung in 5 bei höherer Temperatur tatsächlich eintritt. So entsteht bei der krackenden Spaltung von Hexamethylen in der Hauptsache primär unter Dehydrierung Tetrahydro-benzol, das dann glatt in Butadien und Äthylen zerfällt¹³⁾: $\text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10} + \text{H}_2$, $\text{C}_6\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$. Dies ist die Hauptreaktion; als Nebenreaktion aber bilden sich Dreier- und Fünferketten, die offenbar aus primär entstandenem α -Hexylen hervorgegangen sind²²⁾: $\text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\text{---CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{---CH}_3$. An Dreierketten werden Propylen, an Fünferketten Methyl-butadien und Cyclo-pentadien erhalten. Das Verhältnis der Dreier- zu den Fünferketten beträgt bei einer Verweilzeit von 10'' im Kontakt-Raum bei 710° 30:1, bei 755° 11:1. Der Unterschied Δ in dem Energie-Wert der C-C-Bindung in 5 und 3 ergibt sich gemäß $e^{\frac{\Delta}{RT}} = 30$ bzw. 11 zu $\sim 6,7$ Cal. (710°) bzw. $\sim 4,9$ Cal. (755°), im Mittel also zu $\sim 5,8$ Cal. Bei der Schwierigkeit der quantitativen Trennung der Reaktionsprodukte erscheint diese Übereinstimmung ausreichend.

Ein ganz ähnlicher Fall liegt bei der Krackung von *n*-Hexan vor, die Haber²¹⁾, Hurd und Spence²²⁾, Morton und Andrews²³⁾, Hague und Wheeler²⁴⁾ untersuchten. Als Hauptreaktionsprodukt entsteht Propylen, daneben aber in geringer Menge Amylen. Offenbar bildet sich auch

²⁰⁾ P. Jacobson in Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie I, 2, 884 [1913].

²¹⁾ F. Haber, B. 29, 2691 [1896]. Habilitat.-Schrift.

²²⁾ Ch. D. Hurd u. L. U. Spence, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 3354 [1929].

²³⁾ L. M. Morton u. C. W. Andrews, Amer. chem. Journ. 8, 6 [1886].

²⁴⁾ E. N. Hague u. R. V. Wheeler, Journ. chem. Soc. London 131, 378 [1929]

hier primär durch Dehydrierung α -Hexylen, das dann ähnlich wie oben zerfällt.

Aber auch einige Erscheinungen bei der Zucker-Spaltung weisen darauf hin, daß in geringer Menge, wie es die Theorie verlangt, Spaltung in 5 erfolgt. Die Anwesenheit von *n*-Amylalkohol im Fuselöl, die Neuberg und Nord²⁵⁾ feststellten, findet durch Annahme einer Spaltung in 5 ihre einfachste Deutung, ebenso wie die Beobachtung von Weinland²⁶⁾, daß bei der Einwirkung des in den Ascariden-Würmern enthaltenen Fermentes auf Kohlehydrate *n*-Valeriansäure entsteht.

Wenn die Spaltung eines 1,2-Dienols oder eines 1-Monoolefins in 5 statt in 3 eingetreten ist, so ist das entstandene Produkt noch so lange unbeständig, als es die Doppelbindung in 1 trägt; es enthält ja noch eine schwache Stelle in 3; erst wenn durch Atom-Verschiebung eine stabile Konfiguration entstanden ist, ist der Bestand der Fünferkette gesichert. Es könnte also sein, daß die Menge von Substanzen mit Fünferketten, die unmittelbar bei der Spaltung entstehen, größer ist als die Menge, die man zur Wägung bringt, und daß daher die errechnete Differenz von ~ 6 Cal. für die Differenz der Festigkeit der Bindung in 5 und 3 zu hoch ist. Man sieht jedoch leicht, daß man mit etwa 5 Cal. annähernd an der unteren Grenze angekommen ist; Verkleinerung auf etwa 3 Cal. würde bei der Glucose bei 20° ein Verhältnis der Spaltungs-Geschwindigkeiten für die Bindung in 3 und 5 wie 167:1 ergeben; bei dem so sorgfältig studierten Gärungsprozeß hätte ein stärkeres Ausmaß von Spaltung in 5, die einen ganz anderen Reaktions-Mechanismus bedeutet, kaum verborgen bleiben können.

Der Nachweis der Spaltung in Stellung 3 und 5 zur Doppelbindung ist für die Theorie des Spaltungs-Mechanismus von wesentlicher Bedeutung. Von Mitte zu Mitte der Bindung gemessen, ist die Bindung 3 ~ 2.5 Å, die Bindung 5 ~ 5 Å von der Doppelbindung entfernt. Das ist eine so große Entfernung, daß atomare Kräfte hier keine Rolle mehr spielen können, da ihre Reichweite sich nicht mehr in diese Entfernungen erstreckt¹⁾. Es können also nur noch Einflüsse der locker gebundenen Doppelbindungs-Elektronen (B-Elektronen) sein, deren Kopplungsverhältnisse die Verstärkung der Bindungen 2 und 4 und die Schwächung der Bindungen 3 und 5 bedingen; diese Verstärkung und Schwächung beruht darauf, daß an den Kohlenstoffatomen 2 und 4 A-Elektronen mit entgegengesetztem, an den Kohlenstoffatomen 3 und 5 A-Elektronen mit gleichem Spin zum nächsten B-Elektron der Doppelbindung (Kohlenstoffatom 2) vorhanden sind, im ersten Falle also Anziehung, im zweiten Abstoßung erfolgt, wie ich das in der ersten Abhandlung ausgeführt habe¹⁾.

Die oft — namentlich bei Aromaten — hervorgehobene Erscheinung der alternierenden Polarität²⁷⁾ beruht also nicht auf alternierender Ladung, sondern auf alternierendem Spin.

Bei der Spaltung eines 2,3-Dienols entstehen nach der Doppelbindungs-Regel Vierer- neben Zweierketten. Nun entsteht ja bekanntlich bei der Ver-

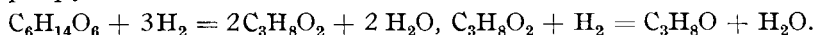
²⁵⁾ C. Neuberg u. F. F. Nord, Biochem. Ztschr. **62**, 485 [1914].

²⁶⁾ E. Weinland, Ztschr. Biol. **43**, 86 [1902].

²⁷⁾ D. Vorländer, B. **58**, 118 [1925].

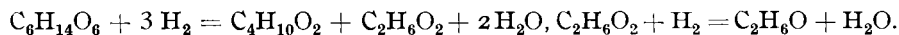
gärung von Kohlehydraten durch bestimmte Bakterien *n*-Butylalkohol, aber es ist die allgemeine Auffassung, daß diese Viererketten während des Prozesses aus kleineren Spaltprodukten aufgebaut werden²⁸⁾. Diese Annahme wird durch die schon vor langer Zeit gemachte Beobachtung von A. Fitz bestärkt, daß *n*-Butylalkohol durch Vergärung von Glycerin durch Schizomyceten erhalten werden kann²⁹⁾. Trotzdem ist aus dieser Reaktion nicht zu schließen, daß nun Viererketten bei der Zucker-Spaltung nur durch Aufbau aus kleineren Spaltstücken entstehen könnten.

Es gibt jedenfalls eine ganz ähnliche Spaltungs-Reaktion, für die die Annahme, daß solche Viererketten durch Aufbau aus kleineren Spaltstücken entstehen, höchst unwahrscheinlich ist: das ist die Spaltung von Hexiten bei der Druck-Hydrierung³⁰⁾. Diese verläuft bei 300 Atm. in wäßriger Lösung bei 200–220° ganz glatt und führt Sorbit, Mannit, Dulcitol in der Hauptsache unter Bruch in 3 in Propylenglykol (Hauptmenge) und Isopropylalkohol über:



Die Analogie der ersten Reaktion mit der Zucker-Spaltung: $C_6H_{12}O_6 = 2C_3H_6O + 2H_2O$ liegt auf der Hand.

Ein kleiner Teil der Hexit-Menge erleidet eine andere Spaltung unter Bildung von Butylenglykol, Äthylenglykol und Äthylalkohol. Es tritt also Spaltung in 4 ein gemäß den Gleichungen:



Die Deutung des Mechanismus der Reaktion im Sinne der Doppelbindungs-Regel ist einfach: Bei der Reaktions-Temperatur wirken die Hydrierungs-Katalysatoren dehydrierend; primär entstehen aus den Hexiten Hexosen, die 1.2- und 2.3-Dienole liefern, die dann Spaltung in 3 und 4 erleiden.

Ähnliche Verhältnisse liegen bei der Spaltung der Pentite und Pentosen vor, wie bereits früher³⁰⁾ gezeigt wurde.

Auch bei der Spaltung normaler Paraffine beim Krackprozeß sind bestimmte Spaltungen begünstigt, nämlich solche, die Dreierketten liefern¹⁷⁾. Auch hier wird man primär Dehydrierung in 1.2, also Bildung einer Kohlenstoffdoppelbindung in 1 anzunehmen haben. Den Bruch einer Kohlenstoffbindung, wie er bei der Zucker-Spaltung, der Druck-Hydrierung von Hexiten und der Krackung eintritt, können wir uns so vorstellen, daß primär ein Radikal entsteht, dessen Lebensdauer von den Umwandlungs-Möglichkeiten abhängt. Sind keine solche Umwandlungs-Möglichkeiten vorhanden, wie beim Triphenyl-methyl, das keine beweglichen Wasserstoffatome enthält, so ist die Lebensdauer des Radikals unter geeigneten äußeren Bedingungen unbegrenzt; sind solche Möglichkeiten gegeben, so kann die Lebenszeit so kurz sein, daß wir seine Bildung nur unter besonders günstigen Bedingungen nachweisen können, wie die des Methyls beim Krackprozeß. Ist schließlich die Umwandlungs-Geschwindigkeit außerordentlich groß geworden, dann

²⁸⁾ C. Neuberg u. B. Arinstein, *Biochem. Ztschr.* **117**, 269, 281 [1921].

²⁹⁾ A. Fitz, *B.* **9**, 1348 [1876]; vergl. a. E. Buchner u. J. Meisenheimer, *B.* **41**, 1410 [1908].

³⁰⁾ O. Schmidt, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **159**, 351 [1932], nach Versuchen von O. Grosskinsky.

sinkt die Lebensdauer des Radikals auf einen so kleinen Wert, daß man von dem Auftreten eines freien Radikals nicht mehr sprechen kann.

Die Zucker-Spaltung gehört grundsätzlich in dasselbe Kapitel wie die Bildung des Triphenyl-methyls aus Hexaphenyl-äthan, und der Mechanismus der Spaltung ist in beiden Fällen der gleiche: er wird von der Doppelbindungs-Regel beherrscht, d. i. von den Kopplungskräften der B-Elektronen.

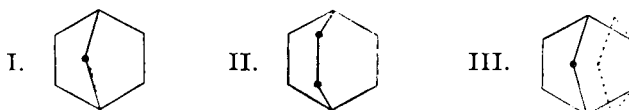
Ludwigshafen a. Rhein, Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G.

14. Josef Pirsch: Molare Schmelzwärmen organischer Verbindungen und ihre Abhängigkeit von der Schmelzpunktlage.

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

(Eingegangen am 3. Dezember 1934.)

In mehreren Abhandlungen¹⁾ konnte ich den Nachweis erbringen, daß die hohen Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung von Lösungsmitteln, die dem räumlichen Bau nach dem Campher-Typus angehören, in der Mehrzahl der Fälle dem Molekulargewicht der betreffenden Lösungsmittel proportional sind. Diese Gesetzmäßigkeit gilt, wie weitere Untersuchungen ergaben, ganz allgemein für Verbindungen mit dem gespannten Ringsystem Bicyclo-heptan-[1.2.2] (I.) wie mit dem ungespannten Ringsystem Bicyclo-octan-[2.2.2] (II.), sofern die Schmelzpunkts-Lage der zu vergleichenden Verbindungen ungefähr dieselbe ist.



Bei der Durchsicht und Auswertung einer größeren Untersuchungsreihe zeigte es sich nunmehr, daß die Verhältniszahl: molare Schmelzpunkts-Erniedrigung zu Molekulargewicht des betreffenden Lösungsmittels E/M für einen breiten Bereich der Schmelzpunkts-Lage (200—130°) dieselbe ist, daß aber bei Verbindungen der vorhin genannten Körperklasse mit tiefer liegenden Schmelzpunkten die Verhältniszahl E/M in stetem Ansteig einen höheren Wert annimmt.

Ist diese Tatsache an und für sich schon auffällig und beachtenswert, so gestatten die Verhältnisse einen überraschend einfachen Ausdruck, wenn man die molaren Schmelzwärmen der einzelnen Verbindungen in Abhängigkeit zu ihren Schmelzpunkten bringt. In meiner letzten Arbeit (l. c.) habe ich bereits betont, daß für die Konstanz der molaren Schmelzwärmen bei Verbindungen der Bicyclo-heptan-[1.2.2]-Reihe die fast gleiche Schmelzpunkts-Lage wesentliche Voraussetzung ist. Wenn man die molaren Schmelzwärmen auch von den übrigen tiefer schmelzenden Verbindungen dieser Körperklasse berechnet, so kommt man zu dem überraschenden Ergebnis, daß die Werte der molaren Schmelzwärme mit der Schmelz-

¹⁾ Pirsch, B. **65**, 1839 [1932], **66**, 815 [1933], **67**, 1303 [1934].