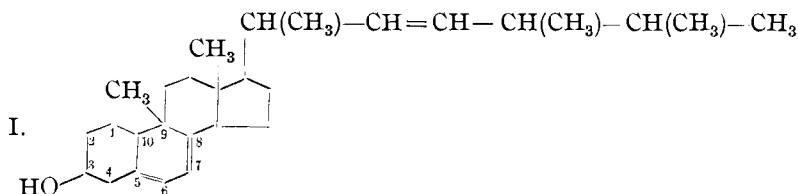


157. Otto Schmidt: Die inneren Energie-Verhältnisse organischer Substanzen, VI. Mittel.: Die Spaltung in der Hexaphenyl-äthan- und Zucker-Reihe auf Grund der Doppelbindungs-Regel¹⁾.

(Eingegangen am 22. März 1935.)

Die Doppelbindungs-Regel, deren grundlegende Bedeutung für die vorliegenden Überlegungen wiederholt hervorgehoben wurde²⁾, besagt, daß in einer olefinischen offenen oder geschlossenen Kohlenstoffkette die neben einer Doppelbindung stehende einfache C-C-Bindung verstärkt, die darauf folgende geschwächt ist, und daß sich dieser Wechsel von starker und schwacher Bindung mit abnehmender Stärke durch die ganze Kohlenstoff-Kette fortsetzt. Diese Doppelbindungs-Regel wurde durch zahlreiches experimentelles Material belegt und ist auch inzwischen von verschiedenen anderen Seiten bestätigt worden³⁾. So wies vor kurzem Lettré⁴⁾ darauf hin, daß die photochemische Spaltung des Ergosterins (I) sehr wahrscheinlich in Stellung 9.10 gemäß der Doppelbindungs-Regel erfolgt.



In der Tat ist die Bindung 9.10 nach der Regel sowohl durch die Doppelbindung 5.6 wie 7.8 geschwächt und erscheint daher besonders gefährdet. Die Deutung der Doppelbindungs-Regel führte zu einer Beziehung zwischen Potential, Spinrichtung und Entfernung, die bei einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren partiellen Hydrierungsprodukten quantitative Aussagen ermöglicht¹⁾. Die Zurückführung dieser Regel auf das Prinzip der konstanten Summe der Bindungs-Energien durch Oda und Nomamoto³⁾ ist dagegen offenbar nicht durchzuführen⁵⁾.

Am Schluß der dritten Mitteilung²⁾ wurde weiter ausgeführt, daß die Zucker-Spaltung grundsätzlich in dasselbe Kapitel gehört wie die Dissoziation in der Hexaphenyl-äthan-Reihe, und daß der Mechanismus in beiden Fällen der gleiche ist: er wird von der Doppelbindungs-Regel beherrscht.

Diese Auffassung ist nicht die übliche. E. Hückel⁶⁾ hat auf Grund von quanten-theoretischen Überlegungen für Spaltungen in der Hexaphenyl-äthan-Reihe einen ganz besonderen Mechanismus angenommen. Hiernach wird die Dissoziations-Arbeit an der C-C-Bindung des substituierten Äthans zum größten Teil durch den Gewinn an Resonanz-Energie gedeckt, die da-

¹⁾ O. Schmidt, I. Mittel.: B. **67**, 1870, (II.) 2070 [1934], (III.) **68**, 60, (IV.) 356, (V.) 553, Berichtig. 552 [1935].

²⁾ O. Schmidt, B. **68**, 60 [1935], Ztschr. Elektrochem. **39**, 976 [1933], **40**, 211 [1934].

³⁾ 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).

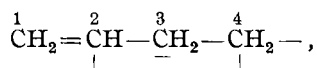
⁴⁾ Lettré, Angew. Chem. **48**, 152 [1935].

⁵⁾ O. Schmidt, Ztschr. Elektrochem. **39**, 976—977 [1933].

⁶⁾ E. Hückel, Ztschr. Physik **83**, 632 [1933].

eingelagert ist, der durch Kopplung von Elektronen-Paaren entgegengesetzten Spins in *o*- und *p*-Stellung zusammengehalten wird, und dessen Stabilität durch die Abstoßung der in *m*-Stellung stehenden Elektronen gleichen Spins, die Coulombsche Abstoßung der Elektronen untereinander und ihre Anziehung durch die positiven Kernladungen gesichert ist. Das Benzol ist daher eine aromatische Substanz und zeigt nach außen nicht den Charakter eines Olefins. Aber die Stabilität des Elektronen-Ringes wird durch Substitution verringert.

In der ersten Mitteilung wurde ausgeführt, wie durch Substitution der innere Elektronen-Ring deformiert wird. Das dem Substituenten z. B. am Kohlenstoffatom 2 nächstgelegene Ring-Elektron in einem Phenylrest des Hexaphenyl-äthans hat entgegengesetzte Spin-Richtung wie die Valenz-Elektronen des C-Atoms 3 des Substituenten, wird von diesem aus dem Ring herausgezogen und wieder in die Nähe des Kohlenstoffatoms 2 gebracht. Dann ergibt sich an den C-Atomen 1, 2, 3, 4 eine Konfiguration III, die ganz ähnlich ist, wie in einem Olefin:

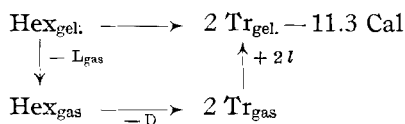


indem nunmehr am Kohlenstoffatom 2 des Phenylrestes und auch an 1 ein lockerer gebundenes Valenz-Elektron auftritt, von denen das an 2 befindliche mit den Valenz-Elektronen in 3 entgegengesetzten, an 4 aber gleichen Spin hat, hier also Abstoßung hervorruft. Die Bindung 3,4 ist dann gemäß der Doppelbindungs-Regel geschwächt, wie es der Beobachtung in der Hexaphenyl-äthan-Reihe entspricht. Doch ist mit Rücksicht darauf, daß die beiden B-Elektronen 1 und 2 noch dem deformierten B-Elektronen-Ring im Phenylrest angehören, die Lockerung der beiden B-Elektronen nicht so stark wie in einer normalen Doppelbindung.

Die an und für sich schwache Wirkung, die durch die Konfiguration 1,2 an einem Phenylrest hervorgerufen wird, wird dadurch wesentlich verstärkt, daß der Effekt bei 6 Phenylgruppen auftritt und im gleichen Sinne wirkt: die C-C-Bindung im Hexaphenyl-äthan wird geschwächt.

Daß das Tetraphenyl-methan vollkommen beständig ist, erscheint nach der Doppelbindungs-Regel selbstverständlich, da es ja keine C-C-Bindung in 3, sondern nur solche in 2-Stellung zur „Doppelbindung“ enthält, die besonders fest sind.

Wir untersuchen nun zunächst den Vorgang bei der Dissoziation von Hexaphenyl-äthan (Hex) zu Triphenyl-methyl (Tr) in Lösung mit Hilfe eines Kreis-Prozesses. Dies haben schon Ziegler und Ewald getan¹⁰⁾. Wir haben also den Kreis-Prozeß:



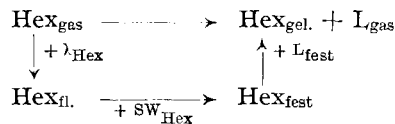
Hier bedeutet L_{gas} die Lösungswärme des gasförmigen Hexaphenyl-äthans, l die des Triphenyl-methyls im Lösungsmittel (Benzol), D die Dissoziationswärme des Hexaphenyl-äthans im Gaszustand.

Wir haben also in benzolischer Lösung:

$$-I_{\text{gas}} - D^{10a)} + 2l = -11.3 \text{ Cal}^{10)} \dots\dots\dots (1)$$

Wir wollen jetzt versuchen, I_{gas} zu bestimmen, und benutzen hierzu einen weiteren Kreisprozeß:

Wir lösen das gasförmige Hexaphenyl-äthan und gewinnen I_{gas} . Andererseits kondensieren wir Hex_{gas} zu Hex_{fl} und gewinnen die der Verdampfungswärme numerisch gleiche Kondensationswärme λ_{Hex} ; wir verfestigen des Hex_{fl} zu Hex_{fest} und gewinnen die der Schmelzwärme numerisch gleiche Verfestigungswärme SW_{Hex} ; endlich lösen wir Hex_{fest} in dem Lösungsmittel, wobei wir die Lösungswärme L_{fest} gewinnen, deren Wert jedoch hier negativ ist. Der Kreisprozeß verläuft also nach dem Schema:



Somit

$$L_{\text{fest}} + \text{SW}_{\text{Hex}} + \lambda_{\text{Hex}} = I_{\text{gas}} \dots\dots\dots (2)$$

Die Werte von L_{fest} , SW_{Hex} und λ_{Hex} sind nicht bestimmbar, da Hexaphenyl-äthan sich nicht unverändert lösen, schmelzen und verdampfen läßt. Da jedoch alle diese Werte für aromatische Verbindungen höheren Molekulargewichts sich nur wenig ändern und in homologen Reihen einen gesetzmäßigen Anstieg zeigen, so lassen sie sich interpolieren.

a) L_{fest} interpol. ~ -6 Cal (Triphenyl-methan -4.2 in Benzol, -4.3 in Toluol, Diphenyl -4.3 in Benzol, Acenaphthen -4.7 Cal in Toluol);

b) SW_{Hex} interpol. ~ 6 Cal. (Triphenyl-methan 4.35 Cal, Dibenzyl 5.6);

c) λ_{Hex} . Die Verdampfungswärme ist mit dem absoluten Siedepunkt durch die modifizierte Troutonsche Regel verknüpft. Der Siedepunkt für Hexaphenyl-äthan ergibt sich durch graphische Interpolation aus den Siedepunkten für Äthyl-benzol 136.5° , 1.2-Diphenyl-äthan 280.0° , 1.1.2'-Triphenyl-äthan 356° , 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthan 383° zu etwa 400° . Hieraus $\lambda_{\text{Hex}} \sim 15$ Cal. Somit ist $I_{\text{gas}} \sim 15$ Cal.

Wir können zu dem Wert von I_{gas} auch noch durch folgende Überlegung kommen: L_{gas} mißt die Energie, die bei der Bildung des Komplexes Lösungsmittel-Hexaphenyl-äthan_{gas} entsteht; dieser Komplex wird durch van der Waalssche Kräfte zusammengehalten, die durch Verdampfungswärmen gemessen werden. Wir benutzen den Euckenschen Adsorptions-Ansatz¹¹⁾ und schreiben:

$$L_{\text{gas}} = a \sqrt{\lambda \cdot A} \dots\dots\dots (3)$$

wo a eine Konstante, A die Verdampfungswärme des Lösungsmittels ist. A beträgt für Toluol 7.94 Cal, für Benzol 7.4 und liegt für die anderen, von

¹⁰⁾ K. Ziegler u. I. Ewald, A. **473**, 163 [1929].

^{10a)} Bezgl. des Vorzeichens von D ist die Pfeilrichtung im Kreisprozeß-Schema zu beachten.

¹¹⁾ A. Eucken, Ber. Dtsch. Physikal. Ges. **18**, 349 [1914] s. a. O. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. **133**, 270 [1928].

Ziegler und Ewald benützten Lösungsmittel¹²⁾ nicht weit hiervon entfernt. Man überzeugt sich durch Auswerten mit Substanzen, für die L , SW , λ , A bekannt sind, daß a für Benzol ~ 1 ist. Das ergibt für $L_{\text{gas}} \sim 11$, in ausreichender Übereinstimmung mit obigem Wert.

Somit folgt aus (1)

$$D \sim 2l \dots \dots \dots (4)$$

das heißt, die Dissoziations-Arbeit wird annähernd durch die beim Lösen des Radikals auftretende Wärme gedeckt; daß die Wärme-Tönung der Reaktion in Benzol-Lösung mit 11.3 Cal negativ ist, ergibt sich nach (1) daraus, daß die Energie L_{gas} aufzuwenden ist, da ja das Hexaphenyl-äthan verschwindet.

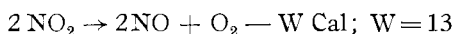
Das Ergebnis (4) war zu erwarten. Denn wir wissen aus den Dissoziations-Erscheinungen in wäßriger Lösung, daß die Arbeit für die elektrolitische Dissoziation von Salzen zu Ionen durch die Lösungswärme der Ionen gedeckt wird, und Polanyi hat schon vor langer Zeit gezeigt¹³⁾, daß bei der Adsorption die Dissoziations-Arbeit dadurch erleichtert wird, daß die Adsorptions-Energie der bei der Dissoziation entstehenden Atome wesentlich höher ist als die der Moleküle. Es ist durchaus anzunehmen, daß auch bei Radikalen, die ja wie diese Atome freie Valenz-Elektronen enthalten, die Sorptions-Energie größer ist als bei Molekülen.

Im Gegensatz zu diesen Ausführungen vertritt E. Hückel die Auffassung, daß an der Dissoziations-Arbeit das Lösungsmittel nicht beteiligt ist, da die Wärme-Tönung des Dissoziations-Prozesses vom Lösungsmittel nahezu unabhängig ist; sie wurde von Ziegler¹⁰⁾ in den verschiedensten Lösungsmitteln zwischen 10.5 und 12.0 Cal gefunden.

Indes ist ein solcher Schluß nicht zwingend. Bereits oben wurde ausgeführt, daß die L_{gas} -Werte für Hexaphenyl-äthan in den verschiedenen Lösungen sich gemäß (3) nur wenig unterscheiden, da die Quadratwurzeln aus den Verdampfungswärmen der verwandten Lösungsmittel in einem engen Bereich liegen; offenbar trifft dies auch für die l -Werte des Triphenylmethyls zu, und dann müssen gemäß (4) die Dissoziationswärmern D in diesen Lösungsmitteln ähnliche Werte ergeben.

Die Regel von Eyring¹⁴⁾ über die Berechnung der Aktivierungs-Wärmen homogener bimolekularer Reaktionen aus bekannten Dissoziationswerten ermöglicht es umgekehrt, aus der von Ziegler⁸⁾ zu ~ 19 Cal ermittelten Aktivierungs-Energie der Hexaphenyl-äthan-Spaltung die Dissoziations-Energie, d. h. die Bindungs-Festigkeit der C-C-Bindung im Hexaphenyl-äthan, zu ermitteln.

Die Eyringsche Regel gibt die Größe der Aktivierungs-Energie A eines Prozesses z. B. der Stickstoffdioxid-Zersetzung¹⁴⁾:



durch die einfache Interpolationsformel wieder $A = Z/2$, wo Z den größten der beiden Werte y_1 und $x_1 - W$ bedeutet; y_1 ist der größte Wert der Disso-

¹²⁾ K. Ziegler u. L. Ewald, l. c. S. 179.

¹³⁾ M. Polanyi, Ztschr. Elektrochem. **27**, 143 [1921].

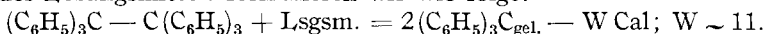
¹⁴⁾ H. Eyring, Ztschr. physikal. Chem. (B) **7**, 244 [1930].

ziations-Wärmen für eine zu sprengende, x_1 für eine zu bildende Bindung, W ist die Wärme-Tönung, die in der Rechnung stets ein positives Vorzeichen erhält.

Für NO_2 ist die Formel $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ angenommen; der höchste Wert ist der

von y_1 , nämlich der für die Sprengung $\text{O}-\text{O}$ im NO_2 mit 76 Cal; hieraus ergibt sich für A 38 Cal, während 32 gefunden wurden; in anderen Fällen ergibt die Rechnung noch bessere Übereinstimmung¹⁴⁾.

Die Spaltung des molekularen Hexaphenyl-äthans unter dem Einfluß des Lösungsmittels formulieren wir wie folgt:



Bei der Dissoziation ist die C-C-Bindung des Hexaphenyl-äthans zu sprengen ($D = y_1$) und die Bindung zwischen Lösungsmittel und Radikal herzustellen ($D = x_1$); die sonst noch in Betracht kommenden Dissoziations-Energien spielen keine Rolle. Man sieht leicht, daß $y_1 > x_1 - W$ sein muß. Also ist $A = Z/2 = y_1/2$; $y_1 = 2 \times 19 = \sim 40$ Cal. Die Bindungs-Energie der C-C-Bindung im Hexaphenyl-äthan ist also annähernd gleich 40 Cal; sie ist daher um rund 30 Cal kleiner als die einer normalen aliphatischen C-C-Bindung.

Aus (4) ergibt sich somit für $l \sim 20$ Cal, so daß beim Lösen der beiden Radikale $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ im Lösungsmittel $2l - l_{\text{gas}} = 40 - 15 = \sim 25$ Cal. gewonnen werden, ein Wert, den man nach den Polanyischen Ausführungen über die Adsorptions-Wärmen der bei einer Dissoziation entstehenden Spaltstücke eines Moleküls erwarten durfte. Wie ich zeigen konnte, sind die Verhältnisse bei der Adsorption an festen Körpern denen bei der Sorption in Flüssigkeiten sehr ähnlich¹⁵⁾.

Auch die Zucker-Spaltung erfolgt nur in Lösung und dieser Umstand weist schon darauf hin, daß auch hier das Lösungsmittel an der Reaktion einen wesentlichen Anteil hat. Wir deuten seinen Einfluß in gleichem Sinn: die Dissoziations-Arbeit wird dadurch erleichtert, daß $2l > l_{\text{gas}}$ ist.

Nach den früheren Ausführungen geht der Spaltung des Zucker-Moleküls die Enolisierung voraus, wobei Traubenzucker ein 1.2-Dienol, Fruchtzucker zunächst je nach den Versuchs-Bedingungen ein 1.2- oder 2.3-Dienol oder beide liefert¹⁶⁾. Bei der unter Einwirkung von Alkali eintretenden Zucker-Spaltung erfolgt offenbar die Enolisierung unter dem Einfluß des Alkalis, das ja bekanntlich den Übergang der Keto- in die Enolform begünstigt; bei der Gärung bilden die Phosphorsäure-ester der Zucker¹⁷⁾, die als solche nicht oder schlecht vergärbar sind¹⁸⁾, nach der Desphosphorylierung durch Co-Zymase Zwischenprodukte, die leichter gespalten werden¹⁹⁾; diese Zwischenprodukte sind nach der vorliegenden Auffassung Dienole²⁰⁾, und zwar liegt ein 1.2-Dienol der Methyl-glyoxal-Bildung zugrunde.

Wie aus der kürzlichen Veröffentlichung von Neuberg hervorgeht²¹⁾, sind meine Ausführungen in Mitteilung III²⁾ teilweise mißverstanden worden.

¹⁵⁾ O. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. **133**, 282 [1928].

¹⁶⁾ O. Schmidt, B. **68**, 61, 65 [1934].

¹⁷⁾ Morgan u. Robinson, Biochem. Journ. **21**, 675 [1927], **22**, 1270 [1928]; K. Neuberg, Biochem. Ztschr. **191**, 450 [1927]; Robinson, Biochem. Journ. **16**, 809 [1922]; Levene u. Raymond, Journ. biol. Chem. **92**, 757 [1931].

¹⁸⁾ K. Bernhauer, Chemie d. Zucker-Arten [1933], 183.

¹⁹⁾ Raymond, Journ. biol. Chem. **79**, 637 [1928].

²⁰⁾ O. Schmidt, Ztschr. Elektrochem. **39**, 979 [1933].

²¹⁾ K. Neuberg, B. **68**, 505 [1935].

Ich habe nicht bestritten, daß die Doppelbindung in der Dienolform des Glucose-Moleküls von 1.2 über 2.3 nach 3.4 wandern kann; dafür sprechen ja zahlreiche Beobachtungen²²⁾; mir erscheint vielmehr die Nef'sche These, daß die Spaltung des Zucker-Moleküls erst am Ende der Wanderung im Zustand des 3.4-Dienols erfolgen soll, abgesehen von Gründen der Doppelbindungs-Regel, auch deshalb höchst unwahrscheinlich, weil nicht einzusehen ist, warum die Spaltung nicht bereits bei der Stufe des 1.2- oder 2.3-Dienols eintreten sollte. Solche Spaltungen können aber nach der Nef'schen Auffassung kein Methyl-glyoxal liefern, das sich nach Nef erst bei der 3.4-Spaltung bilden könnte. Daher erklärt die Nef'sche These nicht die quantitative Spaltung in der Mitte des Glucose-Moleküls, während sie sich nach der Doppelbindungs-Regel ohne weiteres aus der Bildung und Spaltung des Anfangsgliedes, eines 1.2-Dienols, ergibt.

Wir deuten also die beiden Spaltungs-Reaktionen in der Hexaphenyläthan- und Zucker-Reihe in der gleichen Weise: in beiden Fällen sind im Moment der Spaltung Doppelbindungen vorhanden, die die Bindungs-Energie der in 3-Stellung zur Doppelbindung stehenden C—C-Bindung gemäß der Regel verringern. Der Betrag der Dissoziations-Arbeit wird nahezu durch die Lösungswärme der bei der Spaltung entstehenden Radikale gedeckt, von denen die Radikale der Triphenyl-methyl-Reihe unter den Versuchs-Bedingungen beständig sind, die der Zucker-Reihe aber sofort weitere Veränderungen erleiden.

Ludwigshafen a/Rh., Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G.

158. Roland Scholl und Ed. Johannes Müller: Isomerie-Erscheinungen bei Oximen von 1-Aroyl-anthrachinonen und über Benzoylen-morphanthridon (V. Mitteil.¹⁾).

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 1. April 1935.)

I. Isomere Monoxime des 1-Benzoyl-anthrachinons.

Von den theoretisch möglichen struktur- und raum-isomeren Monoximen der 1-Aroyl-anthrachinone ist bisher immer nur eines aufgefunden, aber schon bei früheren Gelegenheiten²⁾ die Vermutung ausgesprochen worden, daß die erhaltenen Rohprodukte auch Isomere in untergeordneter Menge enthalten. Diese Vermutung ist jetzt bei Ansätzen mit größeren Mengen am 1-Benzoyl-anthrachinon bestätigt worden.

Es konnten aus diesem mit Hydroxylamin in siedender alkoholisch-soda-alkalischer Lösung 3 Isomere erhalten werden: 1) α -Oxim, das einzige früher beschriebene³⁾: Blaßgelbe Nadeln oder Blättchen, Schmp. 230⁰ bei raschem Erhitzen. Ausbeute über 50%; 2) β -Oxim: Kanariengelbe Rhomben, Zers.-

²²⁾ vergl. K. Neuberg, l. c. [1935] und meine eigenen Ausführungen, Ztschr. Elektrochem. **39**, 979 [1933].

¹⁾ IV. Mitteil.: B. **64**, 639 [1931]. ²⁾ B. **60**, 1245 [1927], **64**, 318, 639 [1931].

³⁾ B. **61**, 973 [1928] (dort noch als Ketoxim aufgefaßt), B. **64**, 315, 639 [1931].