

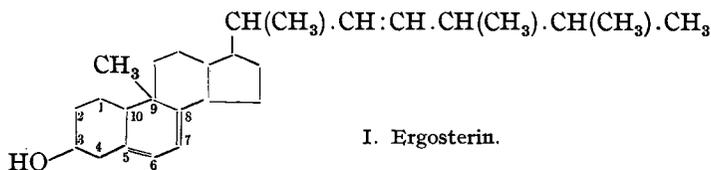
Reduktion der Phenyl-methyl-chlor-essigsäure mit Zinkstaub in Eisessig.

1.86 g (—)-Säure werden in 50 ccm Eisessig gelöst und unter starkem Rühren allmählich durch Zugabe von 6.5 g Zinkstaub reduziert, wobei die Temperatur von 20° auf 35° steigt. Das ausgeschiedene Zinkacetat wird abgesaugt und mit Eisessig gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit verd. Schwefelsäure aufgenommen und die Lösung ausgeäthert. Es werden 0.75 g Hydratropasäure vom Sdp.₁₆ 152° erhalten, die im 1-dm-Mikro-rohr —6,27° drehte, woraus sich $[\alpha]_D^{18} = -5.7^{\circ}$ berechnet. Es ist also im Gegensatz zu den Reduktionsversuchen auf katalytischem Wege hier keine Umkehrung der Drehungs-Richtung des Ausgangsmaterials eingetreten.

327. Otto Schmidt: Die inneren Energie-Verhältnisse organischer Substanzen, VIII. Mitteil.: Die Bildung von Vitamin A und die Doppelbindungs-Regel¹⁾.

(Eingegangen am 12. Juli 1935.)

In der VI. Mitteilung²⁾ wurde bereits der Hinweis von Lettré³⁾ angeführt, daß die photochemische Umwandlung des Ergosterins, bei der, wie Windaus⁴⁾, Hess⁵⁾ und Rosenheim⁶⁾ gezeigt haben, Vitamin D entsteht, sehr wahrscheinlich durch Spaltung in Stellung 9.10 gemäß der Doppelbindungs-Regel erfolgt:



Die Bindung 9.10 ist gemäß der Doppelbindungs-Regel sowohl durch die Doppelbindung 5.6 wie 7.8 geschwächt und daher besonders gefährdet^{6a)}.

Ein ganz analoger Fall liegt bei der Bildung von Vitamin A aus β -Carotin vor: dem β -Carotin kommt nach P. Karrer und R. Kuhn⁷⁾ folgende Konstitution zu:

¹⁾ Otto Schmidt, B. **67**, 1870 [1934]; Ztschr. physikal. Chem. (A) **159**, 344 [1932].

²⁾ Otto Schmidt, B. **68**, 795 [1935].

³⁾ H. Lettré, Angew. Chem. **48**, 152 [1935]; A. **511**, 280 [1935].

⁴⁾ A. Windaus, H. H. Inhoffen u. S. v. Reichel, A. **510**, 248—259 [1934].

⁵⁾ z. B. A. F. Hess u. J. M. Lewis, Journ. Amer. med. Associat. **99**, 647—653 [1932] u. viele andere.

⁶⁾ O. Rosenheim u. H. King, Journ. Soc. chem. Ind. **53**, 196—200 [1934].

^{6a)} Gleichzeitig ist die Reaktions-Möglichkeit: Bildung eines Benzolringes durch die Anwesenheit des quaternären C-Atoms in 9 verhindert.

⁷⁾ P. Karrer, Helv. chim. Acta **13**, 1084 [1930]; Arch. Science biol. **18**, 30—39 [1933]; R. Kuhn, B. **66**, 429 [1933], vergl. Literatur-Übersicht von K. Funke, Pharmaz. Monatsh. **14**, 100—109 [1933].

Kermack und Robinson¹³⁾ entwickelt haben, für die Lapworth den Ausdruck der induzierten alternierenden Polaritäten geprägt hat. E. Hückel¹⁴⁾ hat diese Vorstellungen etwas modifiziert und quantentheoretisch ausgebaut. Die Deutung, die hierbei den Substitutions-Regelmäßigkeiten gegeben wird, ist die, daß den Substituenten im Benzolkern ein verschiedener elektrischer Charakter zugeschrieben wird, so daß die C—C-Bindungen im Benzol derart polarisiert werden, daß der Sinn der Polarisation von Kohlenstoffatom zu Kohlenstoffatom sein Vorzeichen wechselt¹⁵⁾. Um diese Vorstellung durchzuführen, sind freilich recht unwahrscheinliche Annahmen erforderlich. So werden die CH₃-Gruppe und das Chlor als negative Substituenten, also als solche von gleichem elektrischen Charakter, betrachtet¹⁶⁾, obschon doch die Beispiele der substituierten Essigsäuren zeigen, daß hier die Substitution durch die CH₃- und Cl-Gruppen z. T. sehr bedeutende Änderungen der Dissoziationskonstante k_0 in entgegengesetztem Sinne hervorruft; so steigt die Dissoziationskonstante der Essigsäure von $k = 1.75 \times 10^{-5}$ durch Ersatz von H und Cl in der Monochlor-essigsäure auf 1.6×10^{-3} , in der Trichlor-essigsäure auf etwa 3×10^{-1} , während sie bei Ersatz von H durch CH₃ in der Propionsäure auf 1.3×10^{-5} und in der Trimethyl-essigsäure auf 9.8×10^{-6} fällt.

Auf Grund dieses Verhaltens würde man vielmehr den beiden Substituenten CH₃ und Cl entgegengesetzten elektrischen Charakter zuschreiben müssen, wie dies ja auch den Resultaten der Versuche von Loeb¹⁷⁾ und Wahlin¹⁸⁾ entspricht. Diese fanden, daß die Elektronen am leichtesten von Cl₂ aufgenommen werden, sehr schwer oder gar nicht von Kohlenwasserstoffen. Die Elektronen-Affinität ist also im ersten Falle groß, im zweiten praktisch gleich Null. Das Einzelmoment μ des Cl-Atoms beträgt -1.5×10^{-18} , das der CH₃-Gruppe $+0.4 \times 10^{-18}$.

Wenn nun trotzdem CH₃ und Cl bei den Substitutions-Vorgängen bei Benzol-Derivaten sich gleich verhalten, so hat das gewiß mit ihrer Elektronen-Affinität oder ihrem Dipol-Moment nichts zu tun. Aber auch der Gedanke, daß die beiden Substituenten sich deshalb gleich verhalten, weil beide die gleiche Zahl von Außen-Elektronen besitzen, ist abwegig, denn die Methylgruppe verhält sich praktisch wie die Äthylgruppe, für die diese Definition nicht zutrifft.

Es bleibt also nur die Schlußfolgerung übrig, daß der elektrische Charakter der Substituenten des Benzols ohne nennenswerten Einfluß auf die Substitutions-Regelmäßigkeiten bei Benzol-Derivaten ist; diese sind vielmehr in erster Linie durch den Umstand bedingt, ob der Substituent zu den gesättigten oder ungesättigten Gruppen gehört, ob also an ihm lockerer gebundene Valenz-Elektronen vorhanden sind oder nicht. Diese Zurückführung auf den Sättigungsgrad des Substituenten entspricht, wie bereits früher ausgeführt¹⁹⁾, der Einteilung der Substituenten nach P. Kar-

¹³⁾ W. O. Kermack u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London **121**, 427 [1922]; R. Robinson, Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, Heft 14, Stuttgart 1932.

¹⁴⁾ E. Hückel, Ztschr. Physik **72**, 310 [1931].

¹⁵⁾ vergl. die Darstellung von E. Hückel, Ztschr. Physik **72**, 311—312 [1931].

¹⁶⁾ E. Hückel, Ztschr. Physik **72**, 327 [1931].

¹⁷⁾ H. B. Wahlin, Physical Rev. [2] **19**, 173 [1922].

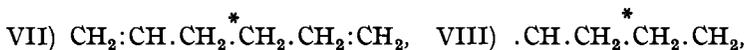
¹⁸⁾ L. B. Loeb, Philos. Magazine [6] **43**, 229 [1922].

¹⁹⁾ O. Schmidt, B. **67**, 1883 [1934].

rer²⁰⁾. Die CH_3 -Gruppe und das Chloratom wirken nach meiner Auffassung deshalb in gleichem Sinne, weil sie als abgesättigte Atome oder atom-ähnliche Gruppen nur ein B-Elektron des Ringes von 6 B-Elektronen im Benzol beanspruchen und somit noch einen Rest von 5 B-Elektronen übriglassen, von denen eines in *o*- oder *p*-Stellung ungepaart, d. h. also zur Valenz-Betätigung und damit zur Reaktion in erster Linie zur Verfügung steht, während z. B. durch die ungesättigte Nitrogruppe drei B-Elektronen des Ringes beansprucht werden, so daß in dem unpaarigen Rest ein ungepaartes B-Elektron in *m*-Stellung übrigbleibt, wie dies früher ausgeführt wurde²¹⁾. Auch nach dieser Vorstellung ergibt sich eine Ladungs-Verschiebung in der Nähe des Substituenten, die, soweit sich sehen läßt, in Übereinstimmung mit den Dipol-Beobachtungen steht. Der prinzipielle Unterschied meiner Auffassung gegenüber der oben angeführten ist der, daß hier der Dipol-Effekt als ein sekundärer Effekt betrachtet und die Valenz-Betätigung bei den B-Valenzen nicht als Ausfluß elektrostatischer Kräfte, sondern als quanten-mechanischer Resonanz-Effekt, bedingt durch die alternierende Spin-Richtung der zugehörigen B-Elektronen, angesehen wird.

Es erscheint wenig aussichtsvoll, die Doppelbindungs-Regel von mir¹⁾ und die Radikal-Regel von Criegee²²⁾ elektrostatisch zu deuten.

Betrachten wir 1) ein Diolefin, das die einander nächsten B-Elektronen in 1.4-Stellung hat, wie dies z. B. beim Ergosterin oder beim hydratisierten β -Carotin der Fall ist, 2) ein entsprechendes Diradikal:



so wissen wir, daß in beiden Fällen die durch ein Sternchen bezeichneten C—C-Bindungen geschwächt sind, in VIII) so stark, daß die Verbindung unter mittleren Temperatur-Bedingungen nicht mehr existenzfähig ist. Da die Bindungs-Energie einer normalen C—C-Bindung 71 Cal. beträgt, so wird man den durch die Konstitution VIII) bedingten Rückgang des Bindungswertes dieser Bindung auf etwa 60 Cal. bei VII) auf weniger²³⁾ schätzen. Nun besitzen beide Substanzen wegen ihrer vollkommenen Symmetrie im Aufbau kein äußeres Dipol-Moment; das Einzel-Moment der $\text{CH}_2:\text{CH}$ -Gruppe in VII) ist klein, das Einzel-Moment der $\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2$ -Gruppe ist nicht bekannt; das Molekül VII) ist etwa 6.5 Å lang; die Entfernung von Mitte der Doppelbindung bis Mitte der mittleren C—C-Bindung beträgt etwa 2.6 Å; das Potential von Dipolen gegenüber Molekülen verläuft nach $1/r^6$; übertragen wir dies auf die dipollose Mitte des Moleküls, so müßte, selbst wenn die $\text{CH}_2:\text{CH}$ -Gruppe ein großes Moment hätte, was nicht der Fall ist, die Wirkung in einer Entfernung von 2.6 Å sehr klein sein. Es ist also nicht einzusehen, wie durch Dipol-Wirkung eine derartige Schwächung der mittleren Kohlenstoff-Bindung eintreten kann. Die Deutung auf Grund der Spin-Valenztheorie ist dagegen sehr einfach. Sie ist vor kurzem gegeben worden²⁴⁾.

²⁰⁾ P. Karrer, Lehrb. d. organ. Chemie [1933], S. 408.

²¹⁾ O. Schmidt, B. **67**, 1884 [1934].

²²⁾ R. Criegee, B. **68**, 665 [1935]; vergl. auch Fußnote 24.

²³⁾ Der Rückgang ist bei dem Abkömmling Ditetraphenylallylmethyl > 30 Cal., vergl. O. Schmidt, B. **68**, 796, 800 [1935].

²⁴⁾ O. Schmidt, B. **68**, 1026 [1935].

Es erscheint somit nicht möglich, die Doppelbindungs-Regel von mir und die in enger Beziehung hierzu stehende²⁴⁾ Radikal-Regel von Criegee²²⁾ durch Dipol-Kräfte, also elektrostatisch, zu deuten. Eines der wichtigsten Ergebnisse der quanten-mechanischen Überlegungen von Heitler und London zur Frage der homoiopolaren Valenz ist das, daß der elektrostatische Anteil nur einen kleinen Bruchteil der homoiopolaren Valenz darstellt²⁵⁾, die im wesentlichen auf einem Resonanz-Effekt beruht. Die vorgetragenen Ergebnisse entsprechen also in diesem Punkte durchaus der Heitler-Londonschen Theorie.

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

²⁵⁾ vergl. W. Heitler, Handb. d. Radiologie 6, II, S. 485 [1934].

Berichtigungen.

Jahrg. 68 [1935], Heft 6, S. 1148, 5 mm v. o. lies „2-Phenyl- Δ^3 -tetrahydro-toluol“ statt „2-Phenyl- Δ^3 -tetrahydro-benzaldehyd“.

Jahrg. 68 [1935], Heft 6, S. 1172, 107 mm v. o. lies „3 g“ statt „0.3 g“.

Jahrg. 68 [1935], Heft 7, S. 1412, 10 mm v. o. lies „Genins der neutralen Sapoginine“ statt „Genins der neutralen Sapogenine“. — Ebenda 65 mm v. o. lies „Sapoginine“ statt „Sapogenine“; dgl. S. 1413, 86 mm v. o.
