

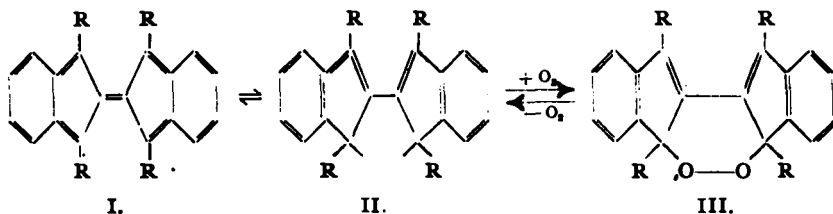
werden. Denn die Spaltungs-Arbeit entspricht jener Arbeit, die entgegen der mittleren Kraft $1/2f a^*$ auf dem Wege bis zur Abreiß-Amplitude a^* geleistet werden muß. Da man in der Arbeit $1/2f (a^*)^2$ die Größe a^* , die überhaupt nur wenig variiert (vergl. Zitat 2, S. 167), für die aromatische und aliphatische. Abart einer C.X-Bindung unbedenklich gleich groß ansetzen kann, so verhalten sich die Spaltungs-Arbeiten in beiden Fällen direkt wie die zugehörigen Federkräfte f . Somit wird für $r = f/f'$ aus den Raman-Spektren der Wert 1.20 abgeleitet, aus den Verbrennungs-Wärmen der Mittelwert 1.17.

Ob die Zusammenziehung der drei verschiedenen r -Werte (1.12, 1.30, 1.19) zu einem gemeinsamen Mittelwert gerechtfertigt ist, muß der eingehenden Untersuchung vorbehalten bleiben; derzeit hat es eher den Anschein, als ob die Abweichungen außerhalb der nach Versuchs-Genauigkeit und Näherungs-Charakter der Rechnung abzuschätzenden Fehler-Grenzen lägen.

99. Alexander Schönberg: *L'Absorption Chimique Réversible De L'Oxygène Libre Par Les Corps Organiques. Bemerkungen zu der gleichnamigen Veröffentlichung von Charles Dufraisse.*

(Eingegangen am 31. Dezember 1935.)

In seiner kürzlich erschienen Mitteilung schreibt Ch. Dufraisse¹⁾: „L'hypothese la plus simple consiste, en effet, à admettre que la lumière active le rubène en le faisant passer à la forme diradicale (II), structure intermédiaire entre celle de la forme ordinaire de l'hydrocarbure (I) et celle de son oxyde dissociable (III).“



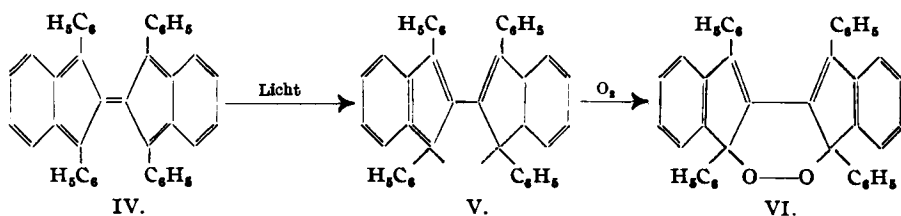
Im Anschluß an diese Zeilen diskutiert Hr. Dufraisse eingehend die Berechtigung der Annahme von der Valenz-Tautomerie der Rubene ($I \rightleftharpoons II$). Da er weder an dieser Stelle noch an irgendeiner anderen seiner ausführlichen Mitteilung meinen Namen nennt, so kann kein Leser des Dufraissischen Artikels auf den Gedanken kommen, daß es sich hier um Überlegungen handelt, die zuerst von mir ausgesprochen worden sind. Demgegenüber stelle ich fest, daß ich die Fähigkeit des Rubrens (IV)²⁾ mit Sauerstoff zu reagieren im April 1934 durch folgende Formeln wiedergegeben habe, und daß vor Erscheinen dieser Arbeit³⁾ niemand die Möglichkeit, daß das Rubren oder ein Ruben

¹⁾ Institut Internationale de Chimie Solvay, 5^{ième} Conseil de Chimie, 1935, S. 249.

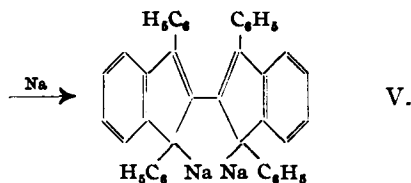
²⁾ Rubren = 1.1'.3.3'-Tetraphenyl-ruben; Ruben = I (R = H).

³⁾ Schönberg, B. **67**, 633 [1934]. Vergl. auch A. Schönberg, Trans. Faraday Soc. **32**, 514 [1936].

unter irgendwelchen Einflüssen, z. B. denen des Lichtes, in ein Biradikal übergeführt wird, und dieses dann mit Hilfe seiner 3-wertigen Kohlenstoffatome Sauerstoff anlagert, in Betracht gezogen hat⁴⁾.



Im Laufe seiner Ausführungen macht Dufraise folgendes Bedenken geltend: Er weist darauf hin, daß, wenn man annimmt, daß das Rubren in der Dunkelheit gemäß I konstituiert ist und erst unter Einwirkung des Lichtes in II übergeht, es nicht zulässig ist, die Einwirkung von Natrium auf Rubren in der Dunkelheit durch folgendes Schema wiederzugeben:



Ich kann mich diesen Einwendungen nicht anschließen. Die Tatsache, daß Rubren durch relativ langwelliges Licht in das Biradikal V übergeführt wird, zeigt, daß es sich hier um einen Übergang handelt, der durch geringe Aktivierungs-Energie ausgezeichnet ist. Es besteht meiner Ansicht nach kein Bedenken, anzunehmen, daß ein solcher Übergang nicht nur durch Licht hervorgerufen wird, sondern auch in der Dunkelheit unter Wirkung des Natriums vonstatten geht. (Die Reaktion zwischen Natrium und Rubren hat, was für ihre Beurteilung wichtig ist, den Charakter einer Oberflächen-Reaktion!) Es liegt hier ein Fall der schon von Wittig⁵⁾ und von Müller-Rodloff⁶⁾ diskutierten und bejahten Möglichkeit vor, daß ein biradikalischer Zustand erst durch Annäherung des Reaktions-Partners ausgebildet wird. Ähnliche Anschauungen hat auch R. Kuhn vertreten. Nach ihm kann die „angeregte“ (valenz-anomale) Form der Äthylen-Bindung hervorgerufen werden durch die Gegenwart von Natrium, Brom, H-Atomen usw., während die „angeregte“ Form bei Abwesenheit genannter Verbindungen nicht besteht oder nicht bestehen muß⁷⁾.

⁴⁾ Dagegen hat Hr. Dufraise als erster in Betracht gezogen, daß die (irreversible) thermische Zersetzung des Peroxyds VI im Sinne VI → V → IV verläuft.

⁵⁾ A. 488, 151 [1930].

⁶⁾ A. 517, 150 [1935].

⁷⁾ R. Kuhn in „Stereochemie“, Herausgeber K. Freudenberg, S. 913 (Leipzig und Wien, 1933).