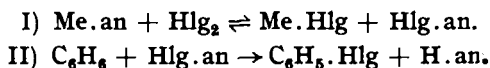


**139. L. Birckenbach und K. Meisenheimer: Über die Reaktion von Silbersalzen einbasischer organischer Säuren mit Jod in Gegenwart von Benzol (XXXII. Mitteil.<sup>1)</sup> zur Kenntnis der Pseudohalogene).**

[Aus d. Chem. Institut d. Berkakademie Clausthal.]

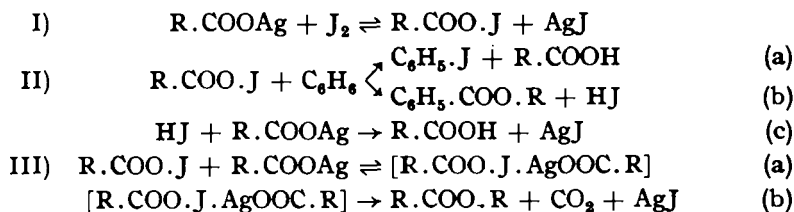
(Eingegangen am 29. Februar 1936.)

Schon früher haben wir uns<sup>2)</sup> mit dem Verhalten der Metallsalze anorganischer Säuren gegenüber Jod und Brom in Gegenwart von Benzol bei Zimmer-Temperatur beschäftigt und gefunden, daß insonderheit bei der Umsetzung der Silbersalze mit Jod in Benzol zunächst die Jod-Mischhalogene entstehen, deren Vorhandensein die Bedingung für die zweite Reaktionsphase, die Substitution des Benzol-Moleküls, darstellt, wie es das Schema veranschaulicht:



Merkwürdigerweise führten die Substitutionen durchweg zu Jod-benzol, und es war nicht erklärlich, warum nicht auch das eine oder das andere Mal der Phenylester der betreffenden Säure Entstehung fand. Zwar ließ sich in zwei Fällen Andeutung für deren Bildung erkennen und dadurch erweisen, daß von den beiden elektronegativen Bestandteilen der Mischhalogene keiner vom Wettstreit um das H-Atom des Benzols als ausgeschlossen anzusehen ist; aber das ganz einseitige Entstehen von Jod-benzol blieb doch höchst sonderbar und schien darauf hinzudeuten, daß Jod in allen Fällen der weniger elektronegative Teil der Mischhalogene ist.

Diese Umstände veranlaßten uns zu weiteren Versuchen: Zunächst wurden die Silbersalze verschiedener einbasischer organischer Säuren mit Jod in Benzol umgesetzt. Die folgenden Formeln veranschaulichen die in Frage kommenden Reaktionen:



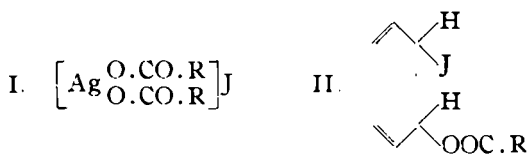
Da die Umsetzungen zwecks Erhöhung der Reaktions-Geschwindigkeit in der Siedehitze ausgeführt wurden, trat — wie zu erwarten war — mehr oder minder erheblich nebenher immer die unerwünschte Reaktion III auf. Schon Wieland und Fischer<sup>3)</sup> hatten bei eingehendem Studium der Reaktion von Silbersalzen organischer Säuren mit Jod festgestellt, daß das

<sup>1)</sup> XXXI. Mitteil.: B. 69, 476 [1936].

<sup>2)</sup> Birckenbach u. Goubeau, B. 66, 1280 [1933].

<sup>3)</sup> A. 446, 49 [1926]. Dortselbst ältere Literatur.

entstehende Primärprodukt der möglichen Formel I, der wir das Formelbild [R.COOJ, AgOOC.R] entgegenstellen<sup>4)</sup>, beim Erwärmen unter Kohlensäure-



Abspaltung zerfällt gemäß IIIb. Des weiteren ergab sich, daß das Verhältnis der Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen, nämlich des Substitutionsvorganges einerseits (II), der Kohlensäure-Abspaltung andererseits (III), innerhalb weiter Grenzen schwankt: bei den aliphatischen Säuren war durchweg der Zerfall unter Kohlensäure-Entwicklung die schnellere Reaktion, und zwar so, daß es überhaupt nicht oder nur in geringstem Maße zur Substitution kam; bei der Benzoesäure verliefen beide Reaktionen etwa gleich rasch, und bei den substituierten Benzoesäuren war die Substitution der weitaus schnellere Vorgang und demzufolge die Kohlensäure-Entwicklung nach III verschwindend gering (Tabelle 1).

Tabelle 1. Überblick über den Reaktions-Verlauf und die Analysen-Ergebnisse.

Angewandt 0.1-Mol Silbersalz der	Von den ein- gesetzten 0.2-J Äq. verbrauchte J-Äq.	Menge in Proz.		Menge in Proz. CO <sub>2</sub>	Elektr. Dissoziations- konstanten K <sub>25</sub> <sup>0</sup> · 10 <sup>5</sup>
		Jod- benzol	Phenyl- ester		
Essigsäure .....	0.148	10	Spuren	41	—
Palmitinsäure .....	0.128	0	0	27	—
Stearinsäure .....	0.145	0	0	26	—
Trichlor-essigsäure .....	0.135	35	0	8.5	—
Benzoesäure .....	0.141	31	etwa 20 <sup>5)</sup>	18	—
<i>o</i> -Nitro-benzoesäure .....	0.158	64	0	1.4	630
<i>m</i> -Nitro-benzoesäure .....	0.180	53	4	1.5	34.5
<i>p</i> -Nitro-benzoesäure .....	0.125	15	12	2.0	39.6
<i>o</i> -Chlor-benzoesäure .....	0.158	36	0	1.3	132
<i>m</i> -Chlor-benzoesäure .....	0.149	39	12.5	6.0	15.5
<i>p</i> -Chlor-benzoesäure .....	0.131	10	21	2.6	9.3
<i>o</i> -Methyl-benzoesäure .....	0.128	25	0	25	12.5
<i>m</i> -Methyl-benzoesäure .....	0.139	20	23.5	21	5.6
<i>p</i> -Methyl-benzoesäure .....	0.130	18	52	8.6	4.3
<i>p</i> -Toluol-sulfonsäure .....	0.194	62	0	7.1	—

<sup>4)</sup> Wir sind der Meinung, daß ein durch Silbersalz-Anlagerung stabilisiertes Jod-Misch-halogen vorliegt; vergl. Birckenbach u. Goubeau, B. **67**, 1420 [1934]; Birckenbach, Goubeau u. Kolb, B. **67**, 1729 [1934].

<sup>5)</sup> Nach Abzug von 12%, die ungefähr den durch Reaktion III verursachten 18% Kohlensäure-Entwicklung entsprechen unter Berücksichtigung der Verluste bei der Aufarbeitung.

Bezüglich der interessanten, eingangs aufgeworfenen Frage, nämlich wann der Substitutionsprozeß nach der durch IIa und wann nach der durch IIb gegebenen Gleichung vor sich geht, ergab sich folgendes: Für die aus vorerwähntem Grunde an sich schon ganz zurücktretende Substitution im Falle der aliphatischen Säuren konnte eine Reaktion im Sinne von IIb nicht nachgewiesen werden; als Reaktionsprodukt wurde daher nur Jodbenzol angetroffen. Nur bei Verwendung von Silberacetat konnte — als Ausnahmefall — eine äußerst geringe Menge Essigsäurephenylester aufgefunden werden. Bei der Umsetzung des benzoesauren Silbers wurden zwar zu etwa gleichen Teilen Jodbenzol und der gewünschte Benzoessäurephenylester erhalten, doch muß angenommen werden, daß seine Entstehung teilweise nach Reaktion III erfolgte, weil diese in diesem einzigen Fall in den gleichen Benzoessäurephenylester einmündet (Tabelle 1).

Andere Resultate kamen bei der Umsetzung der Silbersalze der drei isomeren Nitro-, Chlor- und Methylbenzoensäuren zustande. In allen drei Fällen lieferte jeweils die *p*-Säure den mengenmäßig größeren Anteil an Phenylester (IIb), die *m*-Säure einen etwas geringeren, während die *o*-Säure keine Spur von Phenylester, vielmehr nur Jodbenzol (IIa) entstehen ließ. Diese Reihenfolge wird der Regel nicht gerecht, wonach im allgemeinen die *o*- und *p*-Verbindungen ein gleichartiges, die *m*-Verbindungen ein abweichendes Verhalten zeigen. Wir glauben, unsere Beobachtung in Zusammenhang bringen zu sollen mit dem Unterschied der untersuchten Säuren in Bezug auf ihre elektrolytische Dissoziation; diese nimmt nämlich in gleicher Weise zu, wie die Ergiebigkeit an Phenylester und damit der Reaktionsvorgang IIb zurücktritt. Diese Tatsache läßt die folgenden Überlegungen zu: Das zwischenstufige, instabile Additionsprodukt II des Jod-Misch-halogenes an Benzol strebt unter Säure-Abspaltung dem ausgeglichenen Bindungszustand des Benzols zu und hat die Wahl zwischen der Abspaltung von Jodwasserstoff (IIb) und der organischen Säure (IIa). Je stärker nun die elektrolytische Dissoziation der Säure an sich ist und demzufolge um so mehr elektronegativer ihr Rest, um so energischer wird dieser von dem positiven H-Atom des Benzols Besitz ergreifen und als freie Säure hinauswandern. Und umgekehrt, je weniger elektronegativer dieser Säure-Rest ist, um so leichter wird das H-Atom mit dem Jod Jodwasserstoff bilden. Wenn man freilich auch dieser Deutung, schon wegen des vorerst kleinen Geltungs-Bereiches, keine allzu große Bedeutung beimessen darf, so wurde doch in dieser Arbeit für die genannten, substituierten Benzoensäuren eine auffallende Abhängigkeit des Reaktionsganges von der Säure-Stärke — verglichen an der Ausbeute an Phenylester — festgestellt. So haben die *p*- und die *m*-Säuren innerhalb jeder isomeren Reihe annähernd die gleichen Dissoziationskonstanten und ergaben auch ähnliche Ausbeuten an Phenylester, wobei der etwas schwächeren *p*-Säure auch die etwas höhere Ausbeute entspricht. Bei den *o*-Säuren mit ihren um mehr als eine Zehnerpotenz größeren Dissoziationskonstanten war die Ausbeute an Phenylester gleich Null, die Reaktion hatte sich also nach IIa vollzogen. Für die Beurteilung dieser Verhältnisse gibt die Tabelle 1 einen Anhalt. Wie dort im einzelnen zu ersehen ist, sind auch zwischen den verschiedenen Reihen Beziehungen vorhanden. So stellt sich der schwächsten Säure, der *p*-Methylbenzoessäure, die höchste Phenylester-Ausbeute an die Seite; die Säuren ähnlicher Acidität halten sich in der Nähe gleicher Ausbeuten an Phenylester; doch macht die *o*-Methylbenzoessäure eine Ausnahme,

bei der die Bildung von Phenylester ausbleibt, trotz ihrer nicht sehr großen Säure-Stärke. Diese Abweichung der *o*-Säuren mögen sterisch hindernde Einflüsse verschulden. Schoppe und Wolf<sup>\*)</sup> haben auf Grund von Messungen des Dipol-Momentes kürzlich nachgewiesen, daß gerade Substituenten in *o*-Stellung häufig Reaktionen sehr stark stören können.

Nun galt es, die Wirksamkeit von Chlor und Brom zum Vergleich mit Jod zu prüfen, zu welchem Behufe wir vom Silbersalz der *p*-Chlorbenzoesäure ausgingen, die eine mittlere Ausbeute an Phenylester ergeben hatte und daher Änderungen in der Ausbeute leicht erkennen zu lassen versprach. Der Prozeß mußte wegen der direkten Einwirkung von Chlor und Brom auf siedendes Benzol in der Kälte und im Dunkeln vorgenommen werden. Das hatte zur Folge, daß sich die Reaktion ohne Kohlensäure-Entwicklung bis zur vollständigen Umsetzung vollzog. Das Resultat war, daß die Ausbeute an Phenylester im Vergleich zu den Versuchen mit Jod sank (Tabelle 4, S. 727); bei Verwendung von Brom betrug sie noch 6%, von Chlor 0%; die Hauptprodukte waren Brom- bzw. Chlor-benzol. Es würde einer breiten Aufklärungs-Tätigkeit bedürfen, um für diese Ergebnisse eine Erklärung zu gewinnen.

Schließlich wurde die Umsetzung von *p*-chlor-benzoesaurem Silber und Jod in Gegenwart von Chlor-benzol und von Anisol, an Stelle von Benzol, also mit einem negativ und einem positiv substituierten Benzol, in Siedehitze durchgeführt. Während Chlor-benzol die Substitutions-Geschwindigkeit erheblich dämpfte, erkennbar an der erhöhten Kohlensäure-Abspaltung, im übrigen aber das für Benzol festgestellte Reaktions-Verhältnis IIa: IIb nicht beeinflusste, verursachte Anisol ein Steigen der Substitutions-Geschwindigkeit und eine vollkommene Verschiebung zu Gunsten der Reaktion IIa; die Bildung eines Methoxyphenylesters blieb aus (Tabelle 5, S. 728).

Es ist also gelungen, Phenylester im Substitutions-Prozeß nach IIb darzustellen und damit neuerdings die intermediäre Bildung von Jod-Mischhalogenen zu beweisen. Ferner ergab sich, daß Jod das geeignetste Halogen ist, wofern die Bildung von Phenylestern angestrebt wird.

### **Beschreibung der Versuche.**

#### **Darstellung der Silbersalze.**

Die durch Fällung der wäßrigen Natriumsalz-Lösungen mittels verd. Silbernitrat-Lösung erhaltenen Silbersalze der organischen Säuren wurden mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, bis die letzten Reste freier Säure entfernt waren. Durch Bestimmung des Silber-Gehaltes wurde der erzielte Reinheitsgrad nachgeprüft; er lag nie unter 98%.

#### **Umsetzung der Silbersalze.**

Alle Umsetzungen der Silbersalze mit Jod in Benzol wurden einheitlich nach folgendem Muster ausgeführt; die Umsetzungen mit Chlor und Brom und jene in Chlor-benzol und Anisol geschahen in analoger Weise.

In einem 250 ccm fassenden Schliffkolben mit Rückfluß-Kühler wurden etwa 170 ccm Benzol (thiophen-frei, über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und destilliert), 0.1 Mol Silbersalz und 0.2 Äquivalente Jod (sublimiert, getrocknet) 15—18 Stdn.

<sup>\*)</sup> C. 1935 II, 2040.

auf dem Wasserbade erhitzt. In dieser Zeit sind die Umsetzungen beendet, wie bis zu 60 Stdn. ausgedehnte Versuche lehrten. Während der ganzen Zeit ging durch Flüssigkeit und Kühler ein schwacher, trockner Stickstoffstrom in eine  $\frac{1}{3}$ -*n.* Baryt-Lösung, um die gebildete Kohlensäure zur Absorption zu bringen. Durch Rücktitration mit 1-*n.* Oxalsäure wurde die Menge der entwickelten Kohlensäure festgestellt.

Das Reaktionsgemisch wurde vom Ungelösten in einen 250-ccm-Meßkolben abfiltriert und mit Benzol gut nachgewaschen. Zuweilen ergab der Niederschlag noch einen ganz geringen Oxydationswert — herrührend von nicht umgesetztem [R.CO.O.J, AgOOC.R] — der sich auch im Falle der Verlängerung der Siede-Zeit nicht mehr verringerte. Der Niederschlag wurde mit Äther extrahiert. Silberjodid, und zwar immer 0.1 Mol, blieb zurück, und die nach IIa und IIc gebildeten freien Säuren gingen in Lösung.

Tabelle 2.

Schmelzpunkts- und Molekulargewichts-Bestimmung der Benzoesäure-phenylester.

Phenylester der	Formel	Schmp.	Mol.-Gew.-Bestg. in 30 ccm Benzol			
			g Sbst.	$\Delta$	Ber.	Gef.
<i>m</i> -Nitro-benzoesäure...	$C_{13}H_9O_4N$	98°	0.2361	0.186°	243	249
<i>p</i> -Nitro-benzoesäure...	$C_{13}H_9O_4N$	126°	0.1670	0.127°	243	258
<i>m</i> -Chlor-benzoesäure...	$C_{13}H_9O_2Cl$	53°	0.3040	0.253°	232.5	236
<i>p</i> -Chlor-benzoesäure...	$C_{13}H_9O_2Cl$	100°	0.2457	0.211°	232.5	229
<i>m</i> -Methyl-benzoesäure..	$C_{14}H_{13}O_2$	59°	0.2730	0.256°	212	210
<i>p</i> -Methyl-benzoesäure..	$C_{14}H_{13}O_2$	73°	0.2570	0.246°	212	205

Tabelle 3.

Analyse der neuen Benzoesäure-phenylester.

Phenylester der	ange- wandt mg Sbst.	erhalten mg		berechnet		gefunden	
		CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C	H	C	H
<i>m</i> -Chlor-benzoesäure*)	4.841	11.595	1.740	67.09	3.90	65.32	4.02
<i>p</i> -Chlor-benzoesäure**)	4.788	11.490	1.690	67.09	3.90	65.45	3.95
<i>m</i> -Methyl-benzoesäure	5.438	15.730	2.760	79.20	5.71	78.89	5.68
<i>p</i> -Methyl-benzoesäure	4.731	13.685	2.400	79.20	5.71	78.89	5.68

\*) 11.079 mg Sbst.: 7.030 mg AgCl.

 $C_{13}H_9O_2Cl$ . Ber. Cl 15.25. Gef. Cl 15.70.

\*\*) 12.668 mg Sbst.: 7.975 mg AgCl.

 $C_{13}H_9O_2Cl$ . Ber. Cl 15.25. Gef. Cl 15.57.

Tabelle 4.

Umsetzungen des *p*-chlor-benzoesauren Silbers mit Chlor, Brom und Jod in Benzol.

Halogen	Von den eingesetzten 0.2-Halogen-Äq. ver- brauchte Halogen-Äq.	Menge in Proz.		Menge in % CO <sub>2</sub>
		Halogen- benzol	Phenyl- ester	
Jod .....	0.132	12	21	2.6
Brom .....	0.188	42	5.6	0.0
Chlor .....	0.174	77	0.0	0.0

Tabelle 5.

Umsetzung des *p*-chlor-benzoesauren Silbers mit Jod in Benzol, Chlor-benzol und Anisol.

Flüssigkeit	Von den eingesetzten 0.2-J-Äq. verbrauchte J-Äq.	Menge in Proz.		Menge in % CO <sub>2</sub>
		Jod- Verbindung	substit. Phenylester	
Benzol . . . . .	0.132	12	21	2.6
Chlor-benzol . . .	0.137	23	ca. 30 <sup>*)</sup>	18.4
Anisol . . . . .	0.188	61 <sup>7)</sup>	0	2.2

Bei den Versuchen mit Chlor-benzol, Sdp. 132°, und Anisol, Sdp. 155°, wurde ein Glycerin-Bad verwendet.

Tabelle 6.

Schmelzpunkts- und Molekulargewichts-Bestimmung von

	Formel	Schmp	Sdp.	Mol.-Gew.-Bestimmung in 30 ccm Benzol			
				g Sbst.	Δ	Ber.	Gef.
<i>p</i> -Chlor-jod-benzol	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClJ	55°	115---120° 25 mm	0.2980	0.249°	238	235
<i>p</i> -Jod-anisol . . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> OJ	51°	135° 28 mm	0.2746	0.236°	234	229
<i>p</i> -Chlor-phenyl- ester*) der <i>p</i> -Chlor- benzoesäure . . . . .	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	71°		0.2720	0.207°	267	258

\*) 5.174 mg Sbst.: 11.055 mg CO<sub>2</sub>, 1.420 mg H<sub>2</sub>O; 11.002 mg Sbst.: 11.635 mg AgCl.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 58.43, H 3.02, Cl 26.56.

Gef. „ 58.27, „ 3.07, „ 26.16.

10 ccm der benzolischen Lösung wurden mit  $n/_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zwecks Feststellung der verbrauchten Jod-Menge titriert, und dann wurde in der Hauptmenge das überschüssige Jod durch Ausschütteln mit verd. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung entfernt, worauf durch verd. Soda-Lösung die gelösten freien Säuren weggenommen wurden. Nach dem Trocknen (CaCl<sub>2</sub>) wurde die Hauptmenge Benzol in einer kleinen Kolonne, der letzte Rest im Vakuum und anschließend das Jod-benzol im Vakuum überdestilliert und gewogen. Verblieb ein Rückstand, nämlich der Phenylester der betreffenden Säure, dann wurde er durch Wägung bestimmt und aus Alkohol umkrystallisiert; mehrfach jodierte Benzole wurden niemals gefunden.

## Berechnung der Ergebnisse.

Die Menge der gefundenen Kohlensäure ist das Maß für die Reaktion III, gemäß der auf S. 723 gegebenen Reaktionsformel; die in Tabelle 1 angegebenen Prozente beziehen sich auf diese Formel. Für die Reaktion IIa

7) 44% *p*-Jod-anisol und 17% eines Gemisches von *o*- und *m*-Jod-anisol.

hat man zwei Resultate, das gefundene Jod-benzol und den Jod-Verbrauch insgesamt, da die Reaktionen I**b** + c und III auf 1 Mol Silbersalz nur 1 Äquivalent Jod verbrauchen, die Reaktion IIa aber zwei. Die Jod-Menge, die über 0.1 Äquivalent verbraucht wird, sollte also, in Prozenten davon ausgedrückt, gleich der Menge des gebildeten Jod-benzols sein, die aber praktisch wegen der Verluste beim Aufarbeiten wesentlich kleiner war. Als Maß für die Reaktion I**b** diente die Ausbeute an Phenylester. Sofern der gebildete Phenylester schon bekannt war, wurde er durch Schmelzpunkts- und Molekulargewichts-Bestimmung identifiziert (Tabelle 2). Bei unbekanntem Estern wurde außerdem eine Elementaranalyse ausgeführt (Tabelle 3).

#### 140. K. W. F. Kohlrausch und R. Seka: Raman-Effekt und Konstitutions-Probleme, X. Mitteil.: Ein Beitrag zur Spannungs-Theorie.

[Aus d. Physikal. u. Organ.-chem. Institut d. Techn. u. Montan. Hochschule Graz-Leoben.]  
(Eingegangen, am 24. Februar 1936.)

##### A. Problem-Stellung.

Der wesentliche Inhalt der Baeyerschen „Spannungs-Theorie“, die den Energie-Inhalt von Ringsystemen mit den unter Umständen erzwungenen Abweichungen der Valenz-Winkel vom Normal-Wert des Tetraeder-Winkels in Beziehung setzt, wurde von W. Hückel in folgender Art formuliert: „Von den verschiedenen möglichen Lagen benachbarter Kohlenstoff - Atome ist die regulär tetraeder-symmetrische Lage, als die energetisch bevorzugte, die stabilste; Abweichungen von dieser Lage bedingen einen erhöhten Energie-Inhalt.“

Von den dieser Aussage entsprechenden Erfahrungs-Tatsachen führen wir nur zwei Ergebnisse an, an die die nachfolgenden Überlegungen anknüpfen. Erstens den in fast allen Lehr- und Handbüchern erwähnten Befund, daß die Verbrennungs-Wärme des gespannten Cyclopropans (Messung von Berthelot, 1893) relativ, d. h. nach Umrechnung auf gleiche Zahl von Methylen-Gruppen, höher ist, als die des ungespannten Cyclopentans. Zweitens den Befund von Alder-Stein<sup>1)</sup> (Messungen von Becker-Roth<sup>2)</sup>), daß von den beiden HC:CH-Gruppen des Di-cyclopentadiens derjenigen die kleinere Hydrierwärme bzw. der größere Energie-Inhalt zukommt, die sich in stärker gespannten Ring-System (Bicyclohepten-Ring) des Moleküles befindet.

Angesichts des innigen kausalen Zusammenhanges zwischen der Konstitution eines Moleküles und seinem Schwingungs-Spektrum, liegt es nahe zu erwarten, daß mit dem Auftreten einer modell-mäßigen „Spannung“ bzw. mit der gleichzeitigen Zunahme des Energie-Inhaltes auch eine Veränderung im Schwingungs-Spektrum verbunden sein werde. In der vorliegenden Abhandlung soll gezeigt werden, inwieweit das Zutreffen dieser Erwartung in den bis jetzt bearbeiteten Fällen nachgewiesen werden kann.

<sup>1)</sup> K. Alder, G. Stein, B. 67, 613 [1934].

<sup>2)</sup> G. Becker, W. A. Roth, B. 67, 627 [1934].