

232. Alfred Pongratz: Zur Kenntnis der Bildung des *symm.* Dibrom-äthylens aus *symm.* Tetrabrom-äthan.

[Aus d. physikal. Institut d. Techn. u. Montanist. Hochschule Graz-Leoben u. d. Chem. Institut d. Universität Graz.]

(Eingegangen am 22. April 1936.)

Dibrom-äthylen¹⁾ erhält man aus *symm.* Tetrabrom-äthan und Zinkstaub in absol. alkohol. Lösung. Durch Versetzen der alkohol. Lösung mit Wasser wird das Dibrom-äthylen ausgeschieden; es stellt eine Mischung von *cis*- und *trans*-Dibrom-äthylen dar. Eine Trennung in die Isomeren mit Hilfe fraktionierter Destillation oder durch Ausfrieren gelingt nicht, da jede beliebige Mischung der beiden Komponenten und naturgemäß auch die reinen Formen einem konstanten Gleichgewichtsgemisch der zwei Isomeren zustreben.

Dieses Verhalten der Dibrom-äthylene ist sehr eingehend von H. van de Walle²⁾ studiert worden, der auch den Weg zur Trennung und Stabilisierung der Isomeren gewiesen hat. Die Trennung gründet sich auf folgende Beobachtungen: *cis*- und *trans*-Dibrom-äthylen bilden mit absol. Alkohol binäre azeotrope Gemische, deren Sdpp. um etwa 2° auseinanderliegen, und zwar bildet die *trans*-Verbindung ein Azeotrop: 64% Dibrom-äthylen + 36% Alkohol mit einem Sdp. 75.6—75.9° und die *cis*-Verbindung eines mit 32.5% Dibrom-äthylen + 67.5% Alkohol mit einem Sdp. 77.7—77.8°, die durch fraktionierte Destillation getrennt werden können.

Diese alkohol. Lösungen der getrennten Isomeren sind monatelang nahezu unverändert haltbar, wie der Verf. in Gemeinschaft mit K. W. F. Kohlrausch³⁾ und H. Conrad-Billroth gelegentlich der Verfolgung der Isomerisation der *trans*-Verbindung mit Hilfe des Raman-Effektes beobachten konnte.

H. van de Walle hat beide geometrisch Isomere eingehend durch Ermittlung ihrer Dichten und Erstarrungspunkte, sowie durch die Werte der Mol.-Refraktion charakterisiert.

Wenn man nun bei der Darstellung sich den geschilderten Umstand zunutze macht, daß der Alkohol konservierend wirkt, d. h. spontane Isomerisation zur Gleichgewichtsmischung unterbindet, und sinngemäß das Eingießen der absol. alkohol. Lösung in Wasser unterläßt, vielmehr nach Dekantieren vom Zinkschlamm der Destillation unterwirft, so erhält man ein alkohol. Destillat, welches die azeotropen Gemische enthält.

Man hätte nun die Möglichkeit, durch Bestimmung der Dichten oder Refraktionswerte dieser Lösungen das Mengenverhältnis an *cis*- und *trans*-Dibrom-äthylen auf Grund der Daten der reinen Komponenten zu ermitteln, allerdings unter der Voraussetzung, daß nach dieser Bestimmung die alkohol. Lösung durch Wasser gefällt wird, um die Gesamtmenge an beiden Formen festzulegen. Die aufzuwendende Mühe stünde mit den gewinnbaren, nur ganz groben Zahlenwerten in einem Mißverhältnis. Weit bequemer schien es mir, sich diese Orientierung mit Hilfe des Raman-Effektes zu verschaffen. Da im Raman-Effekt sowohl die *cis*- als auch die *trans*-Form des Dibrom-äthylens durch definierte Spektren gekennzeichnet sind, die Mischungen beider Formen überdies ein Spektrum geben, das sich durch

¹⁾ A. 221, 141.

²⁾ Bull. Soc. chim. Belg. 27, 209.

³⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 17, 233.

Superposition der Teilspektren, deren Intensität der Zahl der betreffenden Moleküle proportional ist, zusammensetzt, sind sowohl die Komponenten als auch die Mischungen im Raman-Effekt qualitativ und quantitativ genügend gekennzeichnet. Wenn man an alkohol. Lösungen beobachtet, wie dies im vorliegenden Falle nötig ist, enthält das Spektrum naturgemäß auch die dem Alkohol zugehörigen Frequenzen.

Die Auswertung des Spektrums erfolgte in der Weise, daß die für die *cis*- und *trans*-Form zugehörigen Linien auf die übliche Weise ermittelt und ihre Intensitäten subjektiv geschätzt wurden. Zum Vergleich ist das Ergebnis einer Beobachtung an reinem Gleichgewichtsgemisch herangezogen; da es sich dabei um Aufnahmen unter verschiedenen Expositionsbedingungen handelt, sind nur die Intensitätsverhältnisse vergleichbar, ihr Mittelwert ist in der untersten Zeile der folgenden Tabelle angegeben. Es bedeuten $\Delta\nu$ die ermittelten Raman-Frequenzen in cm^{-1} , J deren Intensitäten.

Beobachtung an alkohol. Lösung				Beobachtung an reinem Gleichgewichtsgemisch			
<i>cis</i> -Linien		<i>trans</i> -Linien		<i>cis</i> -Linien		<i>trans</i> -Linien	
$\Delta\nu$	J	$\Delta\nu$	J	$\Delta\nu$	J	$\Delta\nu$	J
366	2	215	6	376	0.542	217	3.00
464	1	743	2	462	0.548	744	0.900
578	4	1248	2	579	1.888	1241	1.130
1153	1			1148	0.956		
$\Sigma J = 8$		$\Sigma J = 10$		$\Sigma J = 3.934$		$\Sigma J = 5.030$	
$\Sigma J (cis) / \Sigma J (trans) = 4/5$				$\Sigma J (cis) / \Sigma J (trans) = 3.934/5.030 \approx 4/5$			

Das Verhältnis der Linienintensitäten ist in beiden Fällen ungefähr gleich groß; man wird aus diesem Befunde folgern dürfen, daß sich schon im Stadium der Bildung der Dibrom-äthylen-Moleküle die Anteile an *cis*- und *trans*-Form der Gleichgewichtsmischung sehr nähern. In Übereinstimmung damit steht der beobachtete Sdp. der abdestillierten alkohol. Flüssigkeit, dessen Intervall sich nicht in jenen engen Grenzen hielt, wie sie für eine azeotrope Mischung gefunden wurden. Die aus dem Reaktionsgemisch herausdestillierte Flüssigkeit siedete zwischen 76.4 und 77.9° (korr. auf 760 mm) während das wahre Gleichgewichtsgemisch (erhalten durch Altern von frisch dargestelltem Dibrom-äthylen) mit Alkohol zwischen den Grenzen 76.9 und 78.3° siedete. Zum Vergleiche sind die Sdpp. der reinen Azeotrope noch einmal gegenübergestellt: Sdp. *cis*-: 77.7—77.8°; Sdp. *trans*-: 75.6—75.9°.

Zur Beantwortung der Frage, weshalb gerade das Dibrom-äthylen zur spontanen Isomerisation neigt, genügen die bisherigen Erfahrungen nicht. Sicherlich ist dieses Isomerisationsbestreben auf Eigentümlichkeiten des Reaktionsvermögens zurückzuführen, die für das Molekül charakteristisch sind. In diesem Zusammenhange darf vielleicht auf die folgende Analogie hingewiesen werden.

Eine Reihe von Autoren, unter ihnen insbesondere A. Skrabal⁴⁾ und seine Schüler haben gezeigt, daß auch die Reaktionsgeschwindigkeit in homologen Reihen (Geschwindigkeiten der Ester-Verseifung u. s. f.) ebenso wie charakteristische Molekülkonstanten, z. B. die Schmelzpunkte, Funktionen des Molekulargewichtes sind, die entweder „Monotonie“, „Sägezahn-Erscheinung“, „Maxima- oder Minima-Ausbildung“ aufweisen können.

⁴⁾ Monatsh. Chem. 68, 244 [1933]; s. dort weitere Literatur.

Auch in der Reihe der Dihalogen-äthylene, bei denen von Homologie, allerdings nur im Sinne des Mendelejeffschen Systems, die Rede sein kann, scheint etwas Ähnliches Platz zu greifen, denn in der folgenden, nach Molekulargewichten geordneten Reihe:

CHCl : CHCl	97,	CHCl : CHBr	147,	CHCl : CHJ ⁵⁾	188,
CHBr : CHBr	186,	CHBr : CHJ	233,	CHJ : CHJ	280

sind es eigentümlicherweise gerade 2 gleich schwere Moleküle, nämlich Dibrom-äthylen und Chlor-jod-äthylen, die gegenüber den anderen durch ihr stark erhöhtes Isomerisations- (Reaktions-) Bestreben ausgezeichnet sind, wie wenn an dieser Stelle der Reihe ein Maximum der Umwandlungsgeschwindigkeit läge.

Ob diese Analogie ein Zufall ist oder einen naturwissenschaftlichen Sinn hat — man denke z. B. an die Döbereinersche Triaden-Regel — muß späterer Forschung vorbehalten bleiben.

233. Franz Faltis, Kurt Kadiera und Ferdinand Doblhammer: Über die Konstitution des Chondodendrins.

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

(Eingegangen am 15. April 1936.)

In der letzten Mitteilung über die Konstitution des Iso-chondodendrins¹⁾ habe ich (F.) die Absicht ausgesprochen, den glatt verlaufenden Abbau der inaktiven Methinbase zur 5-Vinyl-2.3-dimethoxy-1.1'-diphenyläther-6.4'-dicarbonsäure durch Ozonisierung, Oxydation des Chlormethylates des dabei entstandenen Dimethylamino-dialdehyds zur Säure und Verkochen mit Lauge auch auf die Begleitalkaloide des Iso-chondodendrins in Radix Pareirae anzuwenden. Ich wollte so Einblick in das Isomerieverhältnis der Basen aus der Menispermacee Chondrodendron platyphyllum (St. Hil.) Miers bekommen und feststellen, daß sie sich alle dem von mir aufgestellten Bauprinzip der Doppel-Isochinolin-Alkaloide²⁾ unterordnen. Die experimentellen Grundlagen dafür hatten St. Goldschmidts Versuche³⁾ über die Einwirkung von PbO₂ auf *o*-Kresol und die Aufklärung der Konstitution des Cocclaurins (I), des Alkaloids von Cocculus laurifolius D. C. aus derselben Pflanzenfamilie durch Kondo⁴⁾ geboten. Das Prinzip besteht in der Annahme, daß im pflanzlichen Organismus durch enzymatische Dehydrierung Hydroxylwasserstoff aus einer Cocclaurin-Molekel und gleichzeitig ein Kernwasserstoff in *o*-Stellung zum phenolischen Hydroxyl einer zweiten Molekel verschwinden, was zur Bildung eines Diphenyläthers führt. (Die konkurrierende *p*-Stellung ist hier besetzt.) Das isoliert stehende Hydroxyl am Kern B, das für Cocclaurin im Gegensatz zum Normaltyp der Isochinolin-Alkaloide (OH in *p*- und *m*-Stellung) charakteristisch ist, scheint besonders zu dieser Verknüpfung zu neigen. Die Vorstellung hat sich als sehr fruchtbar erwiesen.

¹⁾ H. van de Walle, Bull. Soc. chim. Belg. 1925, 360.

²⁾ F. Faltis u. H. Dieterich, B. 67, 231 [1934].

³⁾ F. Faltis u. H. Frauendorfer, B. 68, 808 [1930]; F. Faltis, S. Wrann u. E. Kühas, A. 479, 71 [1933].

⁴⁾ St. Goldschmidt, E. Schutz u. H. Bernard, A. 478, 1 [1930].

⁵⁾ H. u. T. Kondo, Journ. pharmac. Soc. Japan 48, 166; C. 1929 I, 1112.