

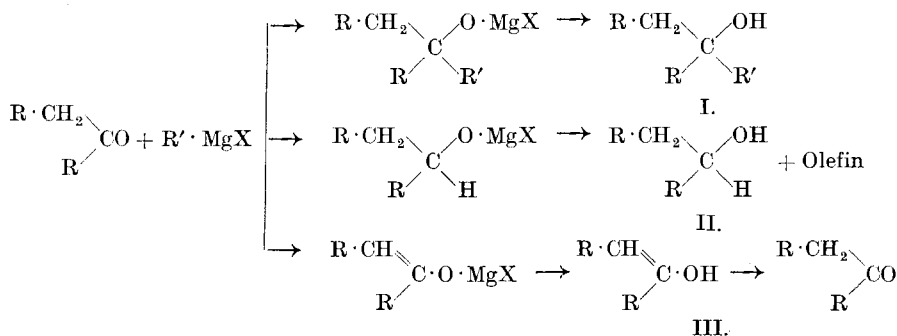
12. Emma Wolffhardt: Beiträge zur Verwendung der Atommodelle von H. A. Stuart in der organischen Chemie*).

[Aus Heidelberg eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 7. November 1944.]

Bekanntlich lassen sich Aldehyde, Ketone und Säureester mit Organomagnesiumverbindungen zu Carbinolen umsetzen (I). Allerdings findet in einer Reihe von Fällen an Stelle dieses normalen Ablaufes eine Reduktion der Carbonylgruppe (II), manchmal auch eine Enolisierung derselben (III) statt, ohne daß also die Grignard-Verbindung in das Endprodukt eintritt. Diese an sich unerwünschten Nebenreaktionen vermögen u. U. die eigentliche Grignard-Reaktion völlig in den Hintergrund zu drängen. Eine eindeutige Erklärung für derartige „Ausweichreaktionen“ ist m. W. bisher in der Literatur nicht gegeben worden¹⁾.

In der organischen Chemie benützt man seit längerer Zeit²⁾ zur Veranschaulichung des stereochemischen Verhaltens und der Ringbildungsneigung Atommodelle, von denen heute vor allem die von H. A. Stuart³⁾ vorgeschlagenen Atomkalotten der tatsächlichen Raumerfüllung der Atome und Atomgruppierungen am meisten gerecht werden, zumal dann, wenn die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse mehrwertiger Atome volle Berücksichtigung erfahren.

Die Atommodelle von Stuart erwiesen sich nun als besonders brauchbar bei der Aufklärung der eingangs erwähnten Abweichungen vom normalen



Verlauf der Grignard-Reaktion. Mit ihrer Hilfe läßt sich anschaulich zeigen, daß diese Ausweichreaktionen immer dann eintreten, wenn der glatten

*) Vorgetragen in der Chemischen Gesellschaft Heidelberg am 20. Januar 1944.

¹⁾ Über sterische Hinderung bei Grignard-Reaktionen sind bereits Arbeiten erschienen. Vergl. z. B. F. C. Whitmore u. R. S. George, Journ. Amer. chem. Soc. **64**, 1239 [1942]; W. Treibs, A. **556**, 10 [1944].

²⁾ Vergl. z. B. A. Lüttringhaus, A. **528**, 222 [1937]; K. Freudenberg u. H. Boppel, B. **73**, 611, 612 [1940].

³⁾ Ztschr. physik. Chem. [B] **27**, 350 [1934].

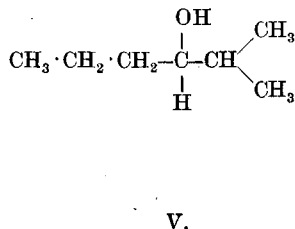
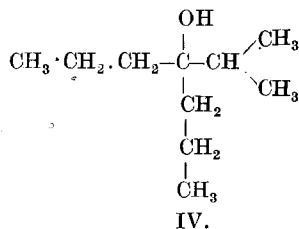
Anlagerung der Substituenten der Organomagnesiumverbindung Schwierigkeiten durch räumliche Behinderungen entgegenstehen. Im Modell ist in diesen Fällen in der Umgebung des Reaktionsortes (Carbonylgruppe bei Aldehyden und Ketonen, Carboxylgruppe bei Säureestern) nicht genügend Platz, um in ausreichendem Maße das für die Umsetzung notwendige Zusammenreffen der beiden Partner zu gewährleisten. Die Reaktion weicht nach der Richtung aus, in der, unter den möglichen Reaktionen, weniger Raum beanspruchende Atome bzw. Atomgruppen umgesetzt werden. So wird u. U. durch die geringe Raumerfüllung des Wasserstoffatoms die Reduktion der Carbonylgruppe zur Carbinolgruppe gegenüber der Anlagerung des räumlich wesentlich größeren Radikals des Grignard-Reagenzes bevorzugt, oder die Enolisierung der Carbonylgruppe unter dem Einfluß der Organomagnesiumverbindung begünstigt.

Diese Abhängigkeit des Reaktionstyps von der Raumerfüllung der Komponenten zeigen die folgenden Umsetzungen zwischen den verschiedenen isomeren Propylketonen und Propylmagnesiumbromiden⁴⁾:

| | | Addition | Reduktion | | |
|----------------------------------|---|--|-----------|-----|-----|
| <i>n</i> -Propyl-isopropyl-keton | + | <i>n</i> -Propyl-magnesiumbromid . . . | 63% | 17% | (1) |
| Diisopropyl-keton | + | <i>n</i> -Propyl-magnesiumbromid . . . | 43% | 34% | (2) |
| Diisopropyl-keton | + | Isopropyl-magnesiumbromid . . . | 0% | 80% | (3) |

Baut man die 3 bei normalem Ablauf der Grignard-Reaktion zu erwartenden Tripropylcarbinole aus den Atommodellen von Stuart auf, so zeigen diese große Unterschiede in der Beweglichkeit der Kohlenstoffbindungen und zwar nimmt sie von (1) nach (3) immer mehr ab.

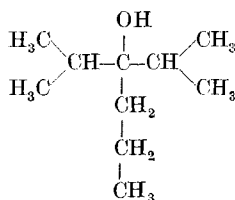
Das Modell des nach Reaktion 1 in 63-proz. Ausbeute entstehenden Di-*n*-propyl-isopropyl-carbinols (IV) zeigt noch relativ gute Beweglichkeit; nur zu einem kleinen Teil weicht die Reaktion nach der Seite der Reduktion des Ketons zum *n*-Propyl-isopropyl-carbinol (V) aus:



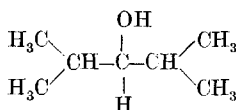
Schon bedeutend eingeschränktere Drehbarkeit besitzt das Modell des nach (2) in 43-proz. Ausbeute entstehenden *n*-Propyl-diisopropyl-carbinols (VI); in

⁴⁾ Siehe A. H. Blatt u. J. F. Stone, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 1495 [1932]. Bei verschiedenen Untersuchungen der gleichen und anderer Autoren wurden teilweise etwas abweichende Werte für dieselben Reaktionen gefunden. Für die hier gebrachten Anschauungen sind nur die relativen Prozentzahlen von Bedeutung. Vergl. z. B. J. Stas, Bull. Soc. chem. Belg. 34, 188 [1925]; F. C. Whitmore u. F. R. S. George, Journ. Amer. chem. Soc. 64, 1239 [1942].

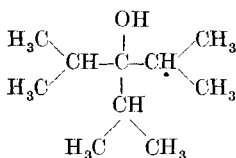
diesem Falle erfolgt bereits vermehrte Reduktion des verwendeten Ketons zum Diisopropyl-carbinol (VII):



VI.



VII.



VIII.

Schließlich zeigt sich am Modell des nach (3) erwarteten Triisopropyl-carbinols (VIII), daß dieses nur in einer Zwangsstellung, völlig starr und ohne jede Beweglichkeit in den C-C-Bindungen aufgebaut werden kann: Es tritt keine Kondensation ein, die Reduktion zum sekundären Alkohol VII beherrscht die Gesamtreaktion.

Aus diesen Befunden folgt eindeutig, daß der Aufbau der zu erwartenden Verbindungen im Modell ein einfaches Hilfsmittel zur Deutung derartiger Ausweichreaktionen ist.

An Hand des von F. Runge⁵⁾ zusammengestellten Tatsachenmaterials über die Reduktionsvorgänge bei Grignard-Reaktionen wurden die Endprodukte mit den Atommodellen aufgebaut; in keinem der angeführten Fälle war ein völlig unbehinderter Aufbau der bei normalem Ablauf zu erwartenden Additionsverbindungen möglich.

Besonders eindrucksvoll erkennt man den Einfluß der räumlichen Struktur der Komponenten bei folgenden Reaktionen⁶⁾:

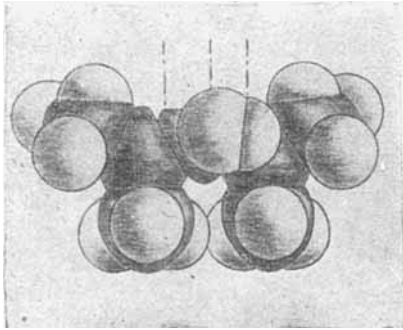
| | Addition | Reduktion |
|---|----------|-----------|
| Hexamethylacetone (Di- <i>tert.</i> -butyl- <i>keton</i>) + Methylmagnesiumjodid | 78% | — (4) |
| Hexamethylacetone + Isopropyl-magnesiumchlorid | — | 69% (5) |
| Hexamethylacetone + <i>tert.</i> -Butyl-magnesiumbromid | — | 69% (6) |

(vergl. die Abbildungen 1a, 1b, 1e, 1d)

Beim Aufbau der Modelle zeigt sich, daß die Methylgruppe genau in die Lücke des dem Hexamethylacetone entsprechenden Di-*tert.*-butyl-carbinol-Restes (Abbild. 1a) hineinpaßt (Abbild. 1b) und an dieser Stelle auch in ihrer

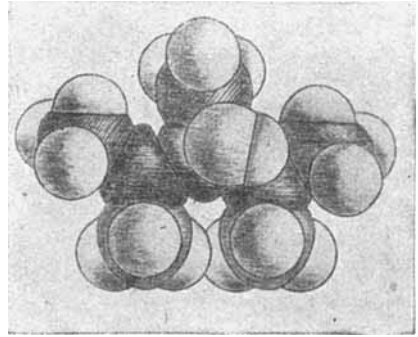
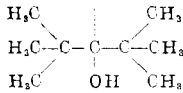
⁵⁾ Organometallverbindungen, Stuttgart 1944, S. 396, 402.

⁶⁾ J. B. Conant u. A. H. Blatt, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1227 [1929].



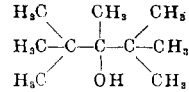
Abbild. 1a

Di-*tert.*-butyl-carbinol-Rest

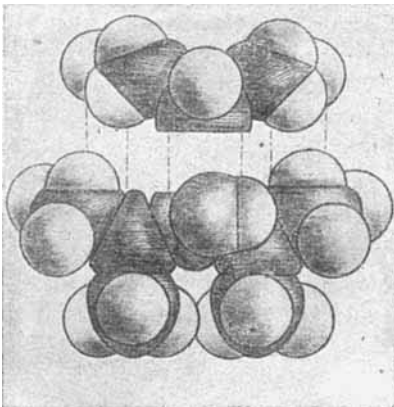


Abbild. 1b

Anlagerung von Methyl ist möglich

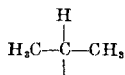


Drehbarkeit nicht gehindert ist. Dagegen ist an diesem Di-*tert.*-butyl-carbinol-Rest kein Platz für den Eintritt der Isopropyl- und *tert.* Butyl-Gruppe (Abbild

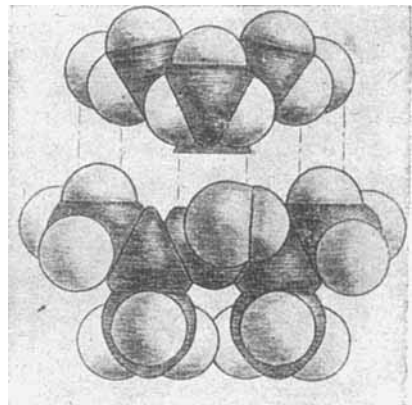


Abbild. 1c

Anlagerung von Isopropyl

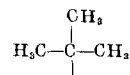


ist nicht möglich



Abbild. 1d

Anlagerung von Tertiärbutyl



ist nicht möglich

1c bzw. 1d). Diese Reaktionen (5 und 6) weichen völlig nach der Reduktion des Hexamethylacetons zum Di-*tert.*-butyl-carbinol aus.

Auch bei diesen Beispielen liegt wieder eine strenge Parallelität zwischen der Bildungsmöglichkeit und dem Aufbau der Verbindungen im Raummodell vor. Die bei Reaktion 5 und 6 zu erwartenden tertiären Carbinole lassen sich weder im Modell konstruieren, noch präparativ auf dem angegebenen Weg darstellen. Ist aber ein Aufbau des Modells, wenn auch bei eingeschränkter Beweglichkeit in den C—C-Bindungen, noch möglich (s. die oben angeführten Reaktionen 1 und 2), so werden sich die Produkte noch bilden, allerdings nur mit mäßigen Ausbeuten. Diese durch räumliche Umstände behinderten Reaktionen werden dann mehr oder weniger von solchen Umsetzungen überlagert, für die im Rahmen der gegebenen Möglichkeiten eben keine oder nur geringere räumliche Behinderungen bestehen.

Bei derartigen sterischen Betrachtungen spielt also die Struktur der Ausgangsstoffe eine ausschlaggebende Rolle. Der Zusammenstoß zweier verschiedener Moleküle von räumlich behindertem Aufbau wird demnach nur von geringer Erfolgswahrscheinlichkeit sein.

Sind aber Ausgangsstoff und Endprodukt einer Reaktionsstufe von vornherein von gleicher oder ähnlicher räumlicher Struktur, dann wird diese Stufe aller Voraussicht nach keine nennenswerte Verschlechterung der Ausbeuten mit sich bringen. Dies läßt sich sehr deutlich bei Hydrierung der Olefine zeigen. Bei dem geringen Raumanpruch des Wasserstoffatoms erfolgt durch die Hydrierung keine nennenswerte Steigerung der räumlichen Behinderung und tatsächlich ergibt sich, daß auch Olefine von sehr stark verzweigter Struktur, also solche mit großer sterischer Behinderung, sich glatt und quantitativ zu den entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffen hydrieren lassen. Bis zu einem gewissen Grad liegen ähnlich die Verhältnisse bei der Einführung der Methylgruppe bei Reaktion 4. Auch in dem räumlich schon stark behinderten Hexamethylaceton ist immerhin noch genügend Platz für den Eintritt der Methylgruppe; das Methyl-di-*tert.*-butyl-carbinol entsteht noch zu 78% (4).

Diese Betrachtungen gelten natürlich nur für die Herstellungsmöglichkeit einer Verbindung. Über die einzuschlagenden Reaktionswege erlaubt im allgemeinen das Modell keine Aussagen zu machen, zumal die meisten Reaktionen unter Zuhilfenahme von Katalysatoren verlaufen, die einen Einfluß auf die Wirkungssphären der einzelnen Moleküle im Sinne einer Deformation haben bzw. durch Bildung instabiler Zwischenverbindungen intermediär sich an der Reaktion beteiligen können. Der Aufbau des Modells des Endprodukts gibt aber immerhin die Möglichkeit, die Erfolgsaussichten einer geplanten Synthese abzuschätzen; u. U. kann schon am Modell vorausgesagt werden, daß entsprechend den Schwierigkeiten, die Atomkalotten ohne Zwang zusammenzubauen, auch die Bildungswahrscheinlichkeiten nur gering sind, daß Laboratoriumsversuche vielleicht noch mit mäßigen Ausbeuten verlaufen können, daß aber eine technische Herstellung derartiger Produkte scheitern und Versuche in dieser Hinsicht überflüssig sein dürften.

Es gibt aber schließlich auch Fälle, bei denen vom Modell aus auf geeignete Reaktionswege geschlossen werden kann bzw. die günstigeren Kombinationen erkannt werden können, wenn die Auswahl der Reaktionskomponenten frei-

steht. Für die Durchführung von Grignard-Reaktionen heißt das, daß das Modell erlaubt, unter isomeren Reaktionskomponenten die günstigste Paarung auszuwählen, wie ein Vergleich der folgenden Beispiele⁷⁾ zeigt:

Darstellung von Di-*n*-propyl-isopropyl-carbinol.

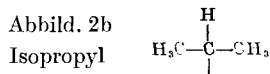
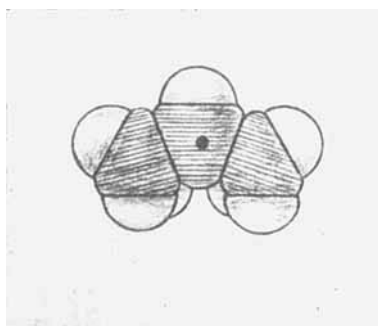
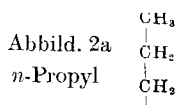
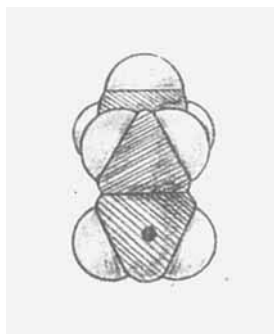
| | | Addition | Reduktion + Enolisierung |
|----------------------------------|------------------------------------|----------|-----------------------------|
| <i>n</i> -Propyl-isopropyl-keton | + <i>n</i> -Propyl-magnesiumbromid | 63% | 17% |
| Di- <i>n</i> -propyl-keton | + Isopropyl-magnesiumbromid | 44% | 20% |

Noch ausgeprägter sind die Unterschiede bei der

Darstellung von *n*-Propyl-diisopropyl-carbinol.

| | | | |
|----------------------------------|------------------------------------|-----|-----|
| Diisopropyl-keton | + <i>n</i> -Propyl-magnesiumbromid | 43% | 34% |
| <i>n</i> -Propyl-isopropyl-keton | + Isopropyl-magnesiumbromid | 17% | 49% |

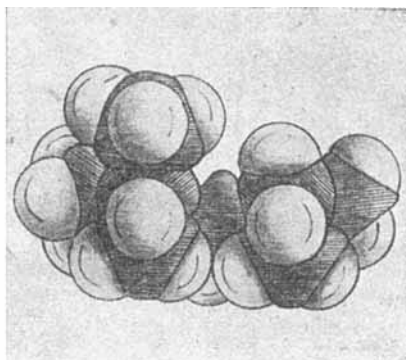
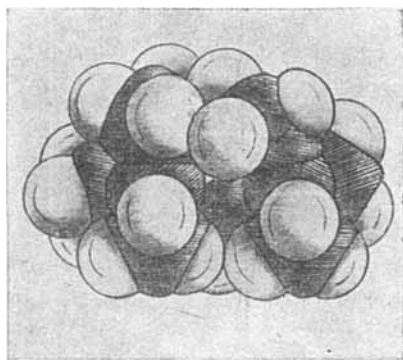
Die Ausbeute an tertiärem Alkohol ist in beiden Fällen jeweils bei den Kombinationen größer, bei denen als Grignard-Komponente das *n*-Propyl-magnesiumbromid verwendet wurde. Die „schmale“ *n*-Propyl-Gruppe (Abbild. 2a) ist also für den beabsichtigten Zweck wesentlich geeigneter als die „sperrige“ Isopropylgruppe (Abbild. 2b). Man darf daraus schließen, daß es



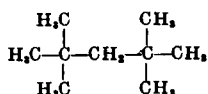
in derartigen Fällen zweckmäßig ist, jene Komponente als letzte einzuführen, die die geringere Raumerfüllung aufweist, ein Schluß, der bereits bei der oben erwähnten Hydrierung der Olefine angedeutet ist. Allerdings muß nachdrücklich darauf hingewiesen werden, daß auch bei der Einführung von Atomgruppierungen mit geringer Raumerfüllung, wie z. B. der Methylgruppe, stets erst an Hand des Modells bestimmte Aussagen gemacht werden sollen, um Fehlschlüsse durch Verallgemeinerung zu vermeiden. Dies setzt den Wert der modellmäßigen Betrachtung in keiner Weise herab, da das Raummodell gewissermaßen mit einem Blick Klarheit zu schaffen gestattet.

⁷⁾ A. H. Blatt u. J. F. Stone, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 1495 [1932].

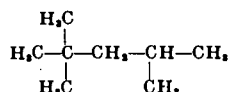
Aus der Fülle des vorliegenden Materials sei folgendes charakteristisches Beispiel gebracht: Das 2.2.4.4-Tetramethyl-pentan läßt sich im Modell nur mit Zwang aufbauen (Abbild. 3a). Während das um eine Methylgruppe in



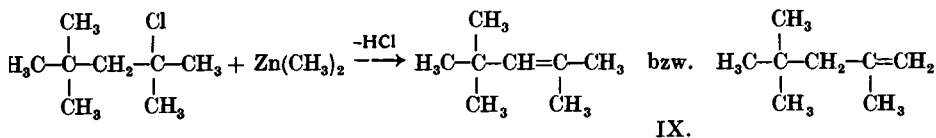
Abbild. 3a
2.2.4.4-Tetramethyl-pentan



Abbild. 3b
2.2.4-Trimethyl-pentan



der 4-Stellung ärmere Isooctan, das 2.2.4-Trimethyl-pentan (Abbild. 3 b), noch ungehemmte Drehbarkeit der C—C-Bindungen besitzt, entsteht bei der Einführung der zweiten Methylgruppe in 4-Stellung ein starres Modellgebilde mit stark eingeschränkter Beweglichkeit⁸⁾. Einer Synthese dieses Isononans werden also nach dem oben Ausgeführten große Schwierigkeiten entgegenstehen. Tatsächlich erfolgt die Bildung des Tetramethylpentans (Abbild. 3a) aus 2.2.4-Trimethyl-4-chlor-pentan und Zinkdimethyl⁹⁾ nur mit etwa 18% Ausbeute, während andere Isononane (2-Methyl-octan, 3-Äthyl-heptan, 2,3-Dimethyl-heptan) praktisch quantitativ entstehen. Als Nebenprodukt bilden sich bei



der Umsetzung von 2.2.4-Trimethyl-4-chlor-pentan mit Zinkdimethyl durch Halogenwasserstoffabspaltung größere Mengen an Diisobutylenen (IX).

⁸⁾ Vergl. dagegen die ungehemmte Einführung der Methylgruppe in das Hexamethyl-aceton, Reaktion 4, S. 66.

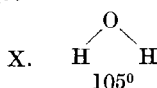
⁹⁾ F. C. Whitmore u. H. A. Southgate, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2571 [1938].

Diese Nebenreaktion ist wie bei den Grignard-Reaktionen als „Ausweichreaktion“ nach räumlich weniger behinderten Verbindungen zu betrachten. Bei den übrigen genannten Isononanen liegt wegen des Fehlens räumlicher Schwierigkeiten kein Grund für den Eintritt von Ausweichreaktionen vor.^{9a)}

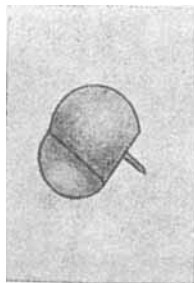
Für theoretische Überlegungen über die Temperaturabhängigkeit der freien Drehbarkeit ist die Feststellung nicht ohne Interesse, daß die Ausbeute an 2.2.4.4-Tetramethyl-pentan sich von 18% auf 42—48% steigern läßt, wenn man die Umsetzung des 2.2.4-Trimethyl-4-chlor-pentans mit Zinkdimethyl bei tieferen Temperaturen, z. B. bei 7°, durchführt¹⁰⁾. Ähnliche Beobachtungen liegen übrigens auch bei Grignard-Reaktionen vor¹¹⁾. Ob diese Erhöhung der Anlagerungsmöglichkeit auf ein Einfrieren der Rotationsschwingungen der Atomverbände in für die Addition günstigere Stellungen oder auf sonstwie geartete Verminderungen der sterischen Behinderung zurückzuführen ist, möge an dieser Stelle unerörtert bleiben.

Auch bei einigen Umsetzungen sauerstoffhaltiger Verbindungen lassen sich die Abweichungen vom normalen Reaktionsverlauf durch räumliche Behinderungen in der Struktur der Reaktionsteilnehmer erklären und in anschaulicher Weise bildlich mit Hilfe der Atommodelle von H. A. Stuart darstellen.

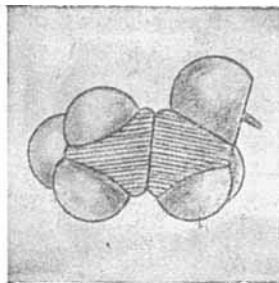
Es ist hinreichend bekannt, daß die beiden Valenzen des Sauerstoffs einen Winkel einschließen, der stark von 180° abweicht, wie dies die Formel des Wassers (X) zeigt:



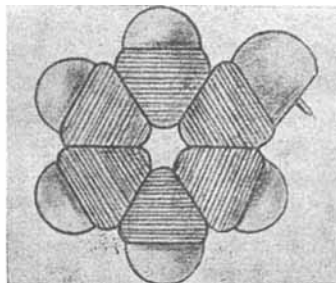
In der üblichen Formelschreibweise XI kommt aber dieser Valenzwinkel überhaupt nicht zum Ausdruck, vielmehr wird oft genug diese unzulängliche



Abbild. 4a
Oxygruppe
—OH



Abbild. 4b
Äthoxygruppe
—OC₂H₅



Abbild. 4c
Phenoxygruppe
—OC₆H₅

^{9a)} Nachtrag bei der Korrektur: In einer jetzt zu unserer Kenntnis gelangten Arbeit von A. A. O'Kelley und A. N. Sachanen (Ind. Engin. Chem. **38**, 463 [1946]) wird die geringe Ausbeute (4—8%) bei der Herstellung von 2.2.3-Trimethyl-butan (Triptan) durch Alkylierung von Isobutan mit Propylen geschildert. Es handelt sich um den gleichen Fall einer im Modell stark behinderten Verbindung; als „Ausweichprodukte“ entstehen diesmal 2.2-Dimethyl-pentan und 2-Methyl-hexan.

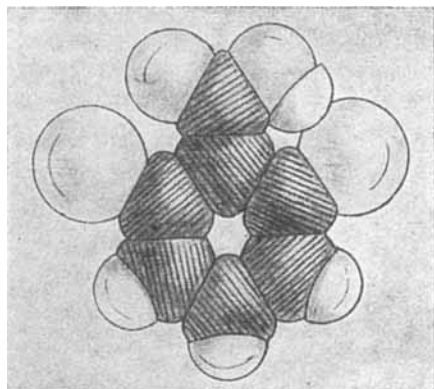
¹⁰⁾ F. L. Howard, Journ. Research. nat. Bur. Standards **24**, 677 [1940].

¹¹⁾ S. z. B. M. S. Kharash u. D. C. Saylor, Brit. chem. Abstr. **1943**, Nr. 5, A II.

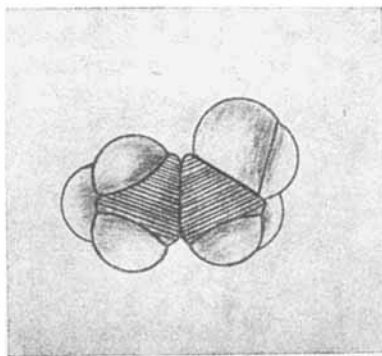
Formel ohne weiteres der Diskussion der Konstitution einer Verbindung zugrunde gelegt und damit ihr Geltungsbereich überschritten. Bei disubstituierten Wasserstoffverbindungen, beispielsweise vom Typ der Äther, weist die gewinkelte Schreibweise sofort auf die Behinderung der Beweglichkeit der am Sauerstoff sitzenden Substituenten hin. Sobald diese am Äthersauerstoff¹²⁾ sitzenden organischen Reste eine gewisse Größe überschreiten, werden sich ihre Wirkungssphären überschneiden, wie das Modell klar wiedergibt (Abbild. 4a, 4b, 4c). Es ist darum entsprechend dem vorher Gesagten zu erwarten, daß in einem solchen Fall Bemühungen, derartige Äther, wie z. B. Phenoläther tertiärer Alkohole, zu synthetisieren, wahrscheinlich wenig Erfolg haben bzw. schlechte Ausbeuten geben werden.

Aus den Raummodellen der zugrunde liegenden Alkohole kann nichts über die Bildungswahrscheinlichkeit des Äthers ausgesagt werden, da infolge der kleinen Wirkungssphäre des am Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatoms an der Hydroxylgruppe trotz der Winkelung der Sauerstoffbindung noch keine räumliche Behinderung vorhanden ist.

Seit langem ist bekannt, daß in beiden Orthostellungen substituierte Benzoesäuren, wie *o,o'*-Dibrom-benzoesäure, sich außerordentlich schwer verestern lassen¹³⁾. Infolge der Winkelstellung der Sauerstoffvalenzen in Säure (Ab-



Abbild. 5
o,o'-Dibrom-benzoesäure
 $C_6H_4Br_2 \cdot CO_2H$



Abbild. 6
Äthylalkohol
 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$

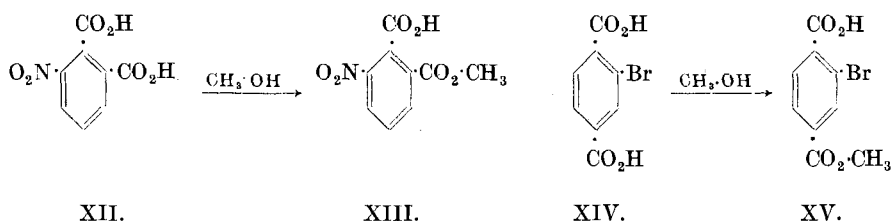
bild. 5) und Alkohol (Abbild. 6) wird beim Vorhandensein von Orthosubstituenten von größerer Raumerfüllung (Cl, Br, J, CH₃, NO₂) die Veresterung

¹²⁾ Den Stuart'schen Sauerstoffmodellen liegt noch der Valenzwinkel von 110° zugrunde. Nach neueren Forschungen hat der Valenzwinkel des Sauerstoffs je nach der Größe der Substituenten verschiedene Werte, so beim H₂O 105°, Dioxan 110°, Methyläther 111°, Phenoläther 129°; vergl. dazu z. B. H. A. Stuart, *Ztschr. physik. Chem. [B]* **36**, 155 [1937], und R. Kohlhaas u. A. Lüttringhaus, *B.* **72**, 911 [1934]. Diese quantitativen Unterschiede haben für die vorgetragenen Anschauungen keine Bedeutung.

¹³⁾ V. Meyer, *B.* **27**, 510, 1580 [1894].

dadurch erschwert, daß die *o*-Substituenten dem glatten Eintritt der Alkoholgruppe im Wege stehen. Sind die Orthostellungen von Resten besetzt, die wie Fluor oder die Hydroxylgruppe eine kleinere Raumerfüllung haben, dann erfolgt die Esterbildung entsprechend der geringeren Behinderung wesentlich leichter¹⁴⁾.

Typische sterische Hinderungen zeigen sich auch bei der Veresterung von in *o*-Stellung substituierten Benzoldicarbonsäuren. So geben die 6-Nitro-*o*-phthalsäure (XII) und die 2-Brom-terephthalsäure (XIV) jeweils nur die Monoester XIII bzw. XV.



Beim Aufbau dieser Säuren mit den Modellen von Stuart zeigt sich, daß die dem *o*-Substituenten benachbarte Carboxylgruppe, besonders die OH-Gruppe, durch die Winkelstellung des Sauerstoffs in ihrer Beweglichkeit behindert ist; dementsprechend wird nur eine, und zwar die nicht in unmittelbarer Nachbarschaft zum Substituenten stehende Carboxylgruppe verestert.

Wenn auch die Winkelstellung des Sauerstoffs nicht ausreicht, um jeden Fall von Veresterungsschwierigkeiten zu erklären – es spielen z. B. auch Fragen der Dipolmomente eine Rolle –, so gibt sie doch in vielen Fällen ein recht anschauliches Bild der sterischen Hinderung.

Der analytischen Chemie ist eine Reihe von Fällen bekannt, in denen als Bestimmungsmethoden verwendete Veresterungsvorgänge versagen. Die von A. Verley und F. Bölsing¹⁵⁾ entwickelte Hydroxylzahlbestimmung, bei der die zu untersuchende Verbindung mit Essigsäureanhydrid in Pyridin verestert und die dabei freiwerdende Essigsäure als Maß des Hydroxylgehalts titrimetrisch ermittelt wird, gibt bei primären Alkoholen im allgemeinen befriedigende Resultate; aber schon sekundäre Alkohole liefern häufig zu niedrige Ergebnisse, während sie bei tertiären Alkoholen völlig unbrauchbar sind.

Hydroxylzahl.

(mg KOH, die zur Neutralisation der freiwerdenden Essigsäure pro g Einwaage notwendig sind.)

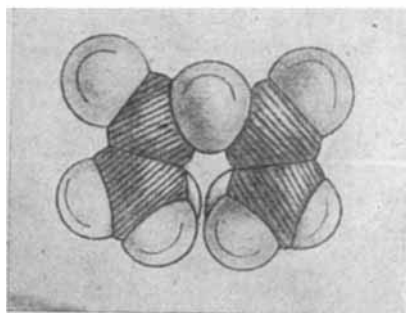
| | Ber. | Gef. | | Ber. | Gef. |
|----------------------------------|------|------|------------------------------|------|------|
| Äthylalkohol | 1220 | 1200 | sek. Butylalkohol | 758 | 723 |
| <i>n</i> -Butylalkohol | 758 | 750 | tert. Butylalkohol | 758 | 59 |
| Isobutylalkohol | 758 | 754 | 2.2.3-Trimethylbutanol-(3) | 483 | 0 |

Das als Veresterungs-Agens verwendete Essigsäureanhydrid (Abbild. 7) ist ein sehr „breites“ Molekül und darum ist es verständlich, daß der in Reak-

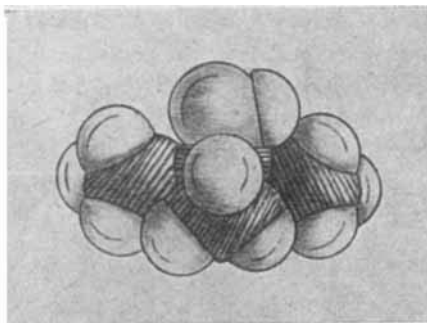
¹⁴⁾ V. Meyer, B. 29, 839 [1896].

¹⁵⁾ B. 34, 3354 [1901].

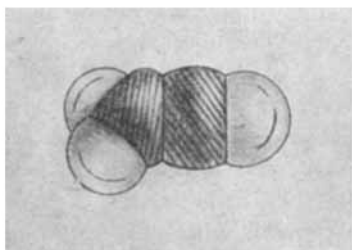
tion tretende Anhydridsauerstoff sich der Hydroxylgruppe eines tertiären Alkohols (Abbild. 8) nur schwierig nähern kann. Schon bei sekundären Alkoholen ist diese Annäherungsmöglichkeit als Vorbedingung einer erfolgreichen



Abbild. 7
Essigsäureanhydrid
 $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$



Abbild. 8
Tertiärbutylalkohol
 $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{H}$



Abbild. 9
Keten, $\text{CH}_3\text{:CO}$

solche Reaktionsteilnehmer zu verwenden, die „schmäler“ gebaut sind, also eine andere, für die Reaktion günstigere Raumerfüllung aufweisen. So kommt an Stelle des Essigsäureanhydrids das Keten (Abbild. 9) in Betracht, das als bequemes Acetylierungsmittel bekannt ist¹⁶⁾ und auch für den Nachweis alkoholischer Hydroxylgruppen empfohlen wird. Die bei tertiären Alkoholen an sich langsamere Reaktion kann katalytisch durch Zusatz von Spuren cyclischer Tertiärbasen beschleunigt werden¹⁷⁾.

Die Brauchbarkeit der Atommodelle von Stuart ist aber nicht auf die eben beschriebenen Reaktionstypen beschränkt und die weitere bereits in Angriff genommene Übertragung der geschilderten Anschauungen auf andere Umsetzungen wird die Deutung mancher Abweichung vom normalen Reaktions-

Reaktion beim Vorhandensein entsprechender Substituenten im Alkoholmolekül erschwert. Daß die Hydroxylzahlbestimmung nicht allgemein auf Alkohole anwendbar ist, muß demnach auf sterische Hemmnisse zurückgeführt werden.

Es liegt nahe, in solchen Fällen die Reaktionswahrscheinlichkeit dadurch zu steigern, daß man wie bei Grignard-Reaktionen (s. S. 69) versucht,

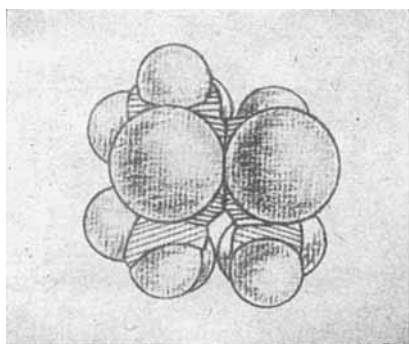
¹⁶⁾ J. Schmidlin u. M. Bergman, B. 43, 2822 [1910]; E. Ott, R. Schröter u. K. Pockendorff, Journ. prakt. Chem. [2] 130, 179 [1931].

¹⁷⁾ H. Staudinger, Die Ketene, Stuttgart 1912.

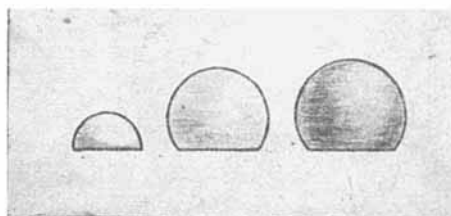
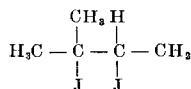
verlauf erlauben. Es sei zum Schluß noch auf die Verhältnisse bei der Anlagerung von Halogenatomen an Doppelbindungen eingegangen, bei denen sich die modellmäßige Betrachtungsweise bereits bewährt hat.

Die Prüfung der Verfahren zur Bestimmung der Jodzahl¹⁸⁾ zeigt, daß die meisten Methoden bei einfach gebauten ungesättigten Verbindungen, wie ungesättigten Fettsäuren und unverzweigten Olefinen, übereinstimmend richtige Werte ergeben. Enthalten aber die Moleküle Verzweigungen der Kohlenstoffkette, und sitzt überdies die Doppelbindung direkt an einer solchen Verzweigung, dann führen die einzelnen Verfahren zu ganz unterschiedlichen und von der Theorie abweichenden Werten für die Jodzahl. In der Regel fällt sie durch substituierenden Eintritt von Halogen in das Molekül zu hoch aus.

Auch hier vermögen die Atommodelle von Stuart ein recht anschauliches Bild von der Ursache dieser Unstimmigkeiten zu geben. Bei Olefinen mit unmittelbar an der Verzweigung sitzenden Doppelbindungen —CH:C(R)— stellen die Modelle der Jodadditionsprodukte äußerst starre Gebilde dar, die praktisch nicht mehr in den C—C-Bindungen beweglich sind (Abbild. 10). Wie



Abbild. 10
2.3-Dijod-2-methyl-butan



Abbild. 11
Wasserstoff Brom Jod
 H Br J

bei den Grignard-Additionsverbindungen ist man zur Annahme berechtigt, daß die Anlagerung der räumlich großen Jodatome nur unvollkommen und schwierig erfolgen kann und daß dementsprechend die Neigung zu Ausweichreaktionen besteht. Tatsächlich wird bei derartig verzweigten ungesättigten Verbindungen häufig neben einer unzureichenden Addition der Jodatome eine Substitution beobachtet, d. h. die Jodatome dringen an den Stellen in das Molekül ein, die ihnen weniger räumlichen Widerstand bieten.

Übereinstimmend ist man in den letzten Jahren in der analytischen Praxis immer mehr von dem Gebrauch der klassischen Jodzahlbestimmung abge-

¹⁸⁾ Vergl. z. B. H. Koch u. F. Hilberath, Brennstoffchemie 21, 190 [1940].

kommen, wenn man auch aus Vergleichsgründen den Begriff der Jodzahl beibehalten hat. Man ist gewissermaßen unbewußt aus den empirischen Erfahrungen heraus dazu übergegangen, solche Atome (Brom, Wasserstoff) oder Atomgruppen (Rhodan) zur Addition an die Doppelbindung zu verwenden, die weniger Raum beanspruchen als das Jod (Abbild. 11):

| | Jodzahl theoret. | Jodzahl (Hanus) (Br-J- Anlager.) | Jodzahl (Kaufmann) (Br ₂ - Anlager.) | Hydrier- „Jodzahl“ (H ₂ - Anlager.) |
|--------------------------------|---------------------|---|--|---|
| 1) <i>n</i> -Octen | 226 | 224 | 219 | 228 |
| 2) 2-Methyl-hexen-(1) | 259 | 290 | 230 | 260 |
| 3) 2.3-Dimethyl-buten-(1) ... | 301 | 335 | 322 | 294 |
| 4) 2.2.3-Trimethyl-buten-(3) . | 259 | 278 | 270 | 254 |

Die in den voranstehenden Ausführungen gegebenen Deutungsversuche einer Reihe charakteristischer Ausweichreaktionen zeigen erneut, welch wertvolles Hilfsmittel die Atommodelle von H. A. Stuart für den präparativ arbeitenden Organiker darstellen. Bei aller kritischer Würdigung, daß diese Atommodelle stets nur Bilder vermitteln, berechtigen die bisherigen Ergebnisse zu der Forderung, diese Modelle in vermehrtem Maße zur Beurteilung der Erfolgsaussichten einer geplanten Umsetzung heranzuziehen. Die Aufnahme diesbezüglicher Versuche wird sich nur dann lohnen, wenn die erwünschte Verbindung im Modell überhaupt konstruiert werden kann.

Die kompakte Lagerung der Atome bzw. die Drehbeweglichkeit der Molekülteile im Modell lassen zwangslos Schlüsse auf die Herstellungsmöglichkeit der Verbindung zu. Eine Verbindung, die im Modell nur in einer Zwangstellung ohne jede Beweglichkeit der C—C-Bindung aufgebaut werden kann, ist natürlich existenzfähig, sie kann bei einer Reaktion in geringen Ausbeuten entstehen. Alle Versuche, durch Abwandlung der Reaktionsbedingungen die Ausbeute wesentlich zu steigern, dürften aber aussichtslos sein und die Aufnahme der präparativen Arbeit wäre nur Vergeudung von Zeit und Material. Man wird in derartigen Fällen das Ausgangsmaterial zurückerhalten oder, falls die Möglichkeit zu Ausweichreaktionen gegeben ist, werden räumlich weniger behinderte Verbindungen entstehen.

Darüber hinaus vermag das Modell u. U. Hinweise dafür zu geben, welcher Reaktionsweg in einer Folge von Umsetzungen der zweckmäßigste ist. Man wird nach Möglichkeit die einzelnen Reaktionsstufen so wählen, daß als letzter Schritt jene Komponente eingeführt wird, die die geringste Raumerfüllung aufweist.