

Der bei der Destillation unterhalb 80° (s. oben) verbleibende Rückstand ist ein viscoses, gelb gefärbtes Öl von α , β -Dichlor- α , β -bis-[β -chlor-äthylmercapto]-äthan (XVI).

$C_8H_{10}Cl_4S_2$ (288.1) Ber. Cl 49.23 S 22.26 Gef. Cl 48.82 S 22.58

Beim Erhitzen des Rückstandes auf 80° während 3 Stdn. trat Abspaltung von Chlorwasserstoff ein; das Reaktionsprodukt (α -Chlor- α , β -bis-[β -chlor-äthylmercapto]-äthylen, XVII) war auch bei 0.1 Torr nicht destillierbar.

$C_8H_9Cl_3S_2$ (251.6) Ber. C 28.64 H 3.61 Cl 42.28 S 25.48

Gef. C 28.32 H 3.55 Cl 42.12 S 25.27

Das Disulfon von XVII entstand aus 1.02 g Substanz mit 4.5 g Phthalmonopersäure; farblose Nadeln aus verd. Alkohol vom Schmp. 102–103°.

$C_8H_8O_4Cl_2S_2$ (315.6) Ber. C 22.83 H 2.87 Cl 33.70 S 20.32

Gef. C 22.72 H 3.17 Cl 33.82 S 20.03

0.1 g Disulfon verbr. 5 ccm 0.1 n $KMnO_4$.

133. Herbert Grasshof: Über die Additivität der Bildungswärmen bei Kohlenwasserstoffen und die Mesomerie-Energie beim Fünfring

(Eingegangen aus Eschwege am 8. August 1951)

Mit Hilfe je eines Wertes der Bindungsenergie für die C—C- und die C=C-Bindung und vier verschiedener Werte für die C—H-Bindungen (Methan-Wasserstoffatome, primäre, sekundäre und tertiäre Wasserstoffatome) lassen sich die Verbrennungswärmen und Hydrierungswärmen von Kohlenwasserstoffen befriedigend berechnen. Bei aromatischen Verbindungen werden verständliche Werte für die Mesomerie-Energie erhalten. Bei Fünfringen, die Doppelbindungen enthalten oder die mit Aromaten kondensiert sind, ergibt sich ein zusätzlicher Mesomerie-Effekt.

Die bisherige additive Berechnung der Verbrennungswärmen bzw. Bildungswärmen¹⁾, wobei im Falle der Kohlenwasserstoffe nur je ein Wert für die Bindungsenergie der C—H-Bindung und der C—C-Einfach-, Doppel- und Dreifach-Bindung verwendet wurde, führt zu nicht unerheblichen Discrepanzen zwischen berechneten und gefundenen Werten. Von F. Klages²⁾ wurde eine gute Übereinstimmung dadurch erzielt, daß er neben jenen abgeänderten Bindungsenergien für die C—H- und die C—C-Einfach-Bindung eine Reihe von Inkrementen für Verzweigungen und Ringe und verschiedene Werte für die C—C-Mehrfachbindungen je nach Art der Substitution einführt.

Man erhält nun eine ebenso gute Übereinstimmung, wenn man bei Annahme nur je eines Wertes für die C—C-Bindungen verschiedene Werte für die C—H-Bindungen bei tertiären, sekundären, primären und Methan-Wasserstoffatomen einführt.

Daß die C—H-Bindungsenergie verschiedene Werte annehmen kann, darauf wurde schon von verschiedenen Seiten hingewiesen. J. W. Ellis³⁾ ermittelte aus dem Schwingungsspektrum für Hexan 97 Kcal, für Cyclohexan 94 Kcal, unter Zugrundelegung einer Ver-

¹⁾ L. Pauling, The Nature of the chemical bond, 2. Aufl., New York 1940, S. 55; G. W. Wheland, The theory of resonance and its application to organic chemistry, 3. Aufl., New York 1947, Kap. 3, S. 64; H. G. Grimm u. H. Wolff in Geiger-Scheels Handbuch der Physik 24, 536 [1926].

²⁾ B. 82, 358 [1949]; dort Literatur über andere Verbesserungsvorschläge.

³⁾ Physic. Rev. 82, 324 [1928].

dampfungswärme des Graphits von 150 Kcal, wobei allerdings die absoluten Werte nicht mit den thermochemisch bestimmten übereinstimmen. F. S. Brackett⁴⁾ fand auf Grund der Messungen der Absorptionsspektren, daß die Frequenzen vom primären zum sekundären H-Atom um 1.6%, vom sekundären zum tertiären um 1.2% verschoben sind. H. Eyring⁵⁾ wies auf Grund theoretischer Überlegungen darauf hin, daß die Arbeit, die man aufwenden muß, um ein H-Atom vom C-Atom abzutrennen, in der Reihe vom Methan-Wasserstoff zum tertiären H-Atom abnimmt. Es wurde auch schon versucht, bei der Berechnung von Bindungsenergien die Wechselwirkung benachbarter H-Atome zu berücksichtigen⁶⁾. G. Glockler⁷⁾ berechnete aus den Bindungsabständen die Bindungsenergien und erhielt bei den einzelnen C-H-Bindungen eines Kohlenwasserstoffes verschiedene Werte, die bei den endständigen Bindungen am höchsten liegen. Außerdem fand er, daß die C-H-Bindungsenergien bei den Molekülen bzw. Radikalen in der Reihenfolge Methan, Methyl, Methylen, C-H-Radikal abnehmen.

Aus den genau bestimmten Verbrennungswärmen von F. D. Rossini⁸⁾ und Hydrierungswärmen von G. B. Kistiakowsky⁹⁾ wurden die folgenden Werte bestimmt:

Tafel 1. Bindungsenergie in Kcal/Mol

C-C	62.07	C-H Methan	87.29
C-C	101.92	C-H prim.	86.18
		C-H sek.	85.46
		C-H tert.	84.86

Aus den Bildungswärmen von Äthan, das eine C-C- und sechs primäre C-H-Bindungen besitzt, und Neopentan (Tetramethylmethan), das vier C-C- und zwölf primäre C-H-Bindungen besitzt, ergeben sich zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten, aus denen sich die Werte für die C-C- und die primären C-H-Bindungen errechnen lassen. Durch Einsetzen derselben in andere Kohlenwasserstoffe ergeben sich die übrigen Bindungsenergien als Mittelwerte der aus den einzelnen Gliedern der betreffenden homologen Reihe berechneten Einzelwerte. Durch eine geringfügige Änderung hervorrufendes Ausprobieren wurde die Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Bindungsenergien verbessert.

Hierbei wurden als Hilfsgrößen verwendet: Verdampfungswärme von Graphit 124.3 Kcal, Dissoziationswärme von Wasserstoff 103.4 Kcal, Verbrennungswärme von Graphit zu Kohlendioxyd (gasförmig) 94.24 Kcal, Verbrennungswärme von Wasserstoff zu Wasser (flüssig) 68.31 Kcal⁸⁾. Bei der Verdampfungswärme von Graphit wurde der Wert von 124.3 Kcal der Berechnung zugrunde gelegt, um den Anschluß an die deutsche Arbeit von Klages zu finden, während Glockler⁷⁾ sich eines solchen von 135.7 Kcal bedient. Tafel 2 enthält die gefundenen und berechneten Bildungswärmen, Tafel 3 die gefundenen und berechneten Hydrierungswärmen gegenübergestellt. Es wurde nicht berücksichtigt, daß die Verbrennungswärmen (bei konstantem Druck) sich auf 25°, die Hydrierungswärmen auf 82–83° beziehen, was etwa 0.2 Kcal ausmacht, und daß die Bindungsenergie der C-H-Bindung an einer Doppel-Bindung etwas größer als an einer Einfach-Bindung ist¹⁰⁾. Von Hexan an wurden die von Rossini⁸⁾ extrapolierten Verbrennungswärmen verwendet.

⁴⁾ *Proceed. National Acad. Sciences USA* 14, 857 [1928].

⁵⁾ *Journ. Amer. chem. Soc.* 54, 3191 [1932].

⁶⁾ R. Serber, *Journ. chem. Phys.* 3, 81 [1935]; V. Deitz, ebenda 3, 58 [1935].

⁷⁾ *Journ. chem. Phys.* 17, 747 [1946]. ⁸⁾ *Journ. Res. nat. Bur. Standards* 13, 21 [1935].

⁹⁾ *Journ. Amer. chem. Soc.* 57, 65, 876 [1935]; vergl. G. S. Parks, *Chem. Rev.* 18, 325 [1936].

¹⁰⁾ A. D. Walsh, C. (Akad. Verlag) 1947, 1357; E. Wicke, *Ztschr. Elektrochem.* 54, 27 [1950].

Tafel 2. Bildungswärme in Kcal/Mol

	Verbrennungswärme gasförmig gef.	Bildungswärme		Literatur
		gef.	ber.	
Methan	212.79	18.1	18.1	8)
Äthan	372.81	20.6	20.4	8)
Propan	530.57	25.4	25.6	8)
Butan	687.94	30.6	30.9	8)
Isobutan	686.31	32.2	32.5	11)
Pentan	845.27	35.8	36.2	8)
Isopentan	843.45	37.6	37.8	12)
Neopentan	840.14	40.9	40.4	13)
Hexan	1002.40	41.2	41.5	8)
Tetramethyläthan	999.20	44.4	44.6	14)
Heptan	1159.40	46.8	46.8	8)
Octan	1316.40	52.3	52.1	8)
Nonan	1473.40	57.9	57.4	8)
Decan	1630.40	63.4	62.7	8)
Undecan	1787.40	69.0	68.0	8)
Dodecan	1944.40	74.5	73.3	8)
Äthylen		-12.0	-11.6	9)
Propylen		- 4.5	- 4.8	9)
Butylen-(1)		0.5	0.5	9)
Butylen-(2) (<i>cis</i>)		2.3	2.1	9)
Butylen-(2) (<i>trans</i>)		3.2	2.1	9)
Isobutylen		4.1	3.3	9)

Tafel 3. Hydrierungswärme in Kcal/Mol

	gef.	ber.	Literatur
Äthylen	32.8	32.0	9)
Propylen	30.1	30.4	9)
Butylen-(1)	30.3	30.4	9)
Butylen-(2) (<i>cis</i>)	28.6	28.9	9)
Isobutylen	28.4	29.2	9)
Penten-(2)	28.0	28.9	15)
Pentadien-(1.4)	60.8	60.8	15)
Methyläthyläthylen	28.5	28.9	16)
Trimethyläthylen	26.9	27.7	15)
Isopropyläthylen	30.3	30.4	16)
Hexadien-(1.5)	60.5	60.8	15)
Tetramethyläthylen	26.6	26.5	16)
Methylisopropyläthylen	28.0	28.9	16)
tert.-Butyl-äthylen	30.3	30.4	16)
Hepten	30.1	30.4	15)
Limonen	54.1	56.9	16)

Während bei den Bildungswärmen die Übereinstimmung bei den niedrigen und mittleren Gliedern mit Ausnahme vom Isobutylen befriedigend ist, tritt bei den höheren Gliedern eine systematische Abweichung auf, wie es auch

11) F. D. Rossini, Journ. Res. nat. B.vr. Standards 15, 357 [1935].

12) W. A. Roth, Angew. Chem. 1936, 618.

13) J. W. Knowlton u. F. D. Rossini, Physic. Rev. 53, 946 [1938].

14) J. Thomsen, Ztschr. physik. Chem. 52, 343 [1905].

15) G. B. Kistiakowsky u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. 58, 137, 146 [1936].

16) G. B. Kistiakowsky u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. 59, 839 [1937].

bei der Berechnungsweise von Klages²⁾ der Fall ist. Bei den Hydrierungswärmen ist die Fehlergrenze etwas größer, wobei das Limonen vollständig herausfällt; vielleicht kann man hier während der Hydrierung zum Teil eine Wanderung der Doppelbindungen in die konjugierte Stellung annehmen.

In der folgenden Tafel 4 sind die Mesomerie-Energien einer Reihe von aromatischen und aliphatischen Verbindungen zusammengestellt; sie wurden teils aus der Verbrennungs-, teils aus der Hydrierungswärme berechnet. Der beim Thiophen benötigte Wert für -S- wurde aus den Verbrennungswärmen von Dimethylsulfid (455.6 Kcal) und Diäthylsulfid (769.2 Kcal)¹⁷⁾ berechnet, der beim Furan benötigte Wert für -O- aus den Verbrennungswärmen von Dimethyläther (347.6 Kcal) und Methyläthyläther (503.4 Kcal)¹⁷⁾. Für Pyrrol wurde der Berechnung die Verbrennungswärme von Dimethylamin und Diäthylamin (418.2 und 730.6 Kcal)¹⁷⁾ zugrunde gelegt. Die zur Umrechnung der im flüssigen Zustande bestimmten Verbrennungswärmen auf den gasförmigen Zustand benötigten Verdampfungswärmen bei 25° wurden mittels der Formel von Klages²⁾ erhalten.

Tafel 4. Mesomerie-Energie in Kcal/Mol

	Verbrennungswärme		Hydrierungswärme			Mesomerie-Energie berechnet aus	
	gasförmig gef.	Lit.*)	gef.	Lit.	ber.	Verbrennungswärme	Hydrierungswärme
Benzol	789.2		49.8	¹⁸⁾	86.6	36.0	36.8
Äthylbenzol	1101.9		48.9	¹⁸⁾	85.4	35.1	36.5
<i>o</i> -Xylol	1102.4		47.3	¹⁸⁾	84.2	31.8	36.9
Mesitylen	1254.3		47.6	¹⁸⁾	83.0	34.4	35.4
Naphthalin	1249.7					61.6	
Styrol	1060.0		77.5	¹⁸⁾	115.8	39.1	38.3
Thiophen	608.2	¹⁷⁾				24.1	
Furan	506.9		36.6	¹⁸⁾	57.7	17.1	21.1
Pyrrol	578.0					14.0	
Butadien			57.1	¹⁸⁾	60.9		3.8
Pentadien-(1.3) ...			54.1	¹⁸⁾	59.3		5.2
2.3-Dimethylbutadien-(1.3)			53.9	¹⁸⁾	58.5		4.6
α -Phellandren			53.4	¹⁸⁾	56.5		3.1
α -Terpinen			50.7	¹⁸⁾	55.3		4.6
Cyclooctatetraen ..	1097.0	¹⁹⁾				3.3	

*) Wenn keine Literatur angegeben, Tabellenwerken entnommen, vergl. *); gilt auch für Tafel 5.

Die Übereinstimmung zwischen den aus den Verbrennungswärmen und den aus den Hydrierungswärmen berechneten Mesomerie-Energien der Aromaten ist in Anbetracht der Unsicherheit der zugrunde gelegten Verbrennungswärmen befriedigend. Bei den Heterocycolen kommt noch eine weitere Unsicherheit hinzu, die darin besteht, daß man nicht weiß, ob man die aus aliphatischen Verbindungen erhaltenen Werte für die Bindungsenergie der C—O-, C—N- und

¹⁷⁾ Thomsen, In der Zusammenstellung von M. S. Kharasch, Res. nat. Bur. Standards 2, 359 [1929].

¹⁸⁾ G. B. Kistiakowsky u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. 60, 440 [1938].

¹⁹⁾ E. J. Prosen, W. H. Johnson u. F. D. Rossini, Journ. Amer. chem. Soc. 72, 626 [1950].

C—S-Bindung als Konstante bei der Berechnung der Verbrennungswärme einsetzen darf, was bei C—C-Bindungen in erster Annäherung der Fall sein dürfte. Beim Styrol ergibt sich gegenüber dem Äthylbenzol noch eine zusätzliche Mesomerie-Energie, hervorgerufen durch die Doppelbindung in der Seitenkette. Daß die Mesomerie-Energie des Naphthalins kleiner als die doppelte des Benzols ist, stimmt mit den Berechnungen überein, wie sie sich aus der Quantenmechanik ergeben²⁰⁾.

Tafel 5. Bildungswärme in Kcal/Mol

	Verbrennungswärme		Bildungswärme		Differenz	Lit. *)
	gasförmig gef.	gef.	gef.	ber.		
Cyclohexan	944.8	30.5	31.7	1.2		
	943.7	31.6		0.1		21)
	944.3	31.0		0.7		22)
Methylcyclohexan	1099.4	38.4	38.6	0.2		
Cyclopentan	792.4	20.4	26.5	6.1		
Methylcyclopentan	948.4	26.9	33.3	6.4		
	947.7	27.6		5.7		21)
Äthylcyclopentan	1105.6	32.2	38.6	6.4		
Hydrindan (cis)	1360.1	34.5	41.0	6.5		23)
„ (trans)	1358.3	36.3		4.7		23)
Bicyclooctan (cis)	1199.7	32.4	35.7	2 × 1.6		24)
„ (trans)	1206.3	25.8		2 × 4.9		24)
Tetrahydro- α -dicyclopentadien	1467.3	21.6	39.6	3 × 6.0		25)

*) Siehe Tafel 4.

Tafel 6. Mesomerie-Energie in Kcal/Mol

	Hydrierungswärme		Mesomerie-Energie	Lit.
	gef.	ber.		
Cyclohexen	28.6	28.9	(0.3)	15)
Cyclohexadien-(1.3)	55.4	57.7	2.3	15)
Cyclopenten	26.9	28.9	2.0	16)
Cyclopentadien	50.9	57.7	6.8	15)
Hydrinden	45.8	84.2	38.4	16)
Inden	69.9	113.1	43.2	16)
	Verbrennungswärme gasförmig gef.			
Tetralin	1354.6		35.6	26)

Wie ein Blick auf die Tafel 5 zeigt, stimmen bei Cyclohexan und Methylcyclohexan die berechneten und beobachteten Bildungswärmen fast innerhalb der Fehlergrenze überein, die auch bei den kettenförmigen aliphatischen

²⁰⁾ Vergl. R. Huisgen, A. 559, 115, Anm. 49 [1947].

²¹⁾ G. E. Moore u. G. S. Parks, Journ. Amer. chem. Soc. 61, 2561 [1939].

²²⁾ W. Swietoslawsky, Journ. Amer. chem. Soc. 42, 1092 [1920].

²³⁾ W. Hückel, A. 588, 25 [1937].

²⁴⁾ J. W. Barret u. R. P. Linstead, Journ. chem. Soc. London, 1985, 436.

²⁵⁾ K. Alder u. G. Stein, B. 67, 613 [1934]. ²⁶⁾ W. A. Roth, A. 407, 158 [1915].

Kohlenwasserstoffen beobachtet wurde. Im Gegensatz dazu errechnet sich bei den Cyclopentanen eine Bildungswärme, die etwa 6 Kcal größer ist als die beobachtete. Dieser Wert findet sich auch bei den kondensierten und Brückensystemen für jeden einzelnen Cyclopentanring wieder, wobei er bei den *trans*-Verbindungen etwas tiefer liegt; auf das *cis*-Bicyclooctan wird noch zurückzukommen sein. Der Betrag von 6 Kcal ist das Maß für die Spannung beim Fünfring, die allerdings gegenüber den modellmäßigen Vorstellungen etwas hoch erscheint.

Ebenso wie man bei den Hydrierungswärmen der Olefine nach Tafel 3 innerhalb einer gewissen Fehlergrenze Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten erzielt, ist dies gemäß Tafel 6 auch beim Cyclohexen der Fall. Beim Cyclohexadien-(1,3) erhält man eine Mesomerie-Energie, die den Werten der aliphatischen Olefine mit Konjugation (Tafel 4) entspricht, aber allerdings etwas kleiner ist. Gegenüber der Doppelbindung im Sechsring verhält sich nun die Doppelbindung im Fünfring anders: im Cyclopenten stimmen der berechnete und der gefundene Wert nicht mehr überein, der berechnete ist um 2 Kcal zu hoch und fällt deutlich aus der Fehlergrenze heraus. Wir wollen die Differenz als Mesomerie-Energie betrachten. Beim Cyclopentadien ist entsprechend die Mesomerie-Energie größer als beim Cyclohexadien und, wenn man den Durchschnitt der Werte bei den nicht ringförmigen Olefinen mit Konjugation der Tafel 4 zum Vergleiche heranzieht, ergibt sich wieder ein Mehr von etwa 2 Kcal.

Nicht nur bei dem einzelnen Fünfring, sondern auch bei den mit einem Benzolring kondensierten, findet man diese erhöhte Mesomerie-Energie. Das Hydrinden, bei dem die berechnete Hydrierungswärme von 84,2 Kcal dieselbe wie beim *o*-Xylol ist, besitzt wieder eine um etwa 2 Kcal höhere Mesomerie-Energie wie dieses, falls man das *cis*-Hydrindan zugrunde legt; im Falle des *trans*-Hydrindans würde sich die Energie noch erhöhen. Man ist offenbar berechtigt, die *cis*-Verbindung als die „normale“ anzusehen, da sich aus der Verbrennungswärme derselbe Wert für die Spannung wie beim einfachen Fünfring ergibt. Endlich findet man beim Inden eine Mesomerie-Energie, die um 5 Kcal größer als diejenige der vergleichbaren Verbindung, des Styrols, ist. Bei einem genauen Vergleich muß man berücksichtigen, daß die theoretische Hydrierungswärme des Styrols um 3 Kcal größer als die des Indens ist, so daß also die Mesomerie-Energie letzterer Verbindung um 2 Kcal über dem erwarteten Wert liegt. Beim Tetralin, das den geschilderten Effekt nicht zeigen dürfte, steht die Hydrierungswärme leider nicht zur Verfügung und man muß daher auf die weniger genaue Verbrennungswärme zurückgreifen. Wie die Tafel 6 zeigt, erhält man offenbar eine normale Mesomerie-Energie, die man auch beim Benzol und seinen Homologen zu finden scheint. Der Vergleich mit dem Hydrinden und Inden ist hier unabhängig davon, ob es sich um *cis*- oder *trans*-Verbindungen handelt.

Nach F. Hund²⁷⁾ rührt die Erhöhung der Verbrennungswärme beim Drei- und Vierring nicht von der Spannung her, sondern von der geringeren Festigkeit der nicht lokalisierten π -Bindung. Er nimmt nämlich an, daß entgegen

²⁷⁾ Ztschr. Physik 78, 565 [1932].

der Lage beim Zweiring, wo eine $\sigma\pi$ -Doppelbindung vorliegt, bei Ringen anderer Gliederzahl neben den σ -Elektronen π -Elektronen in sogenannten „nicht-lokaliserten“ Bindungen auftreten. Die diese Elektronen beschreibenden Eigenfunktionen sollen zwar einen Knoten in der Ringebene haben, im übrigen aber an keinem festen Platz des Ringes lokalisiert sein. Das Vorhandensein von π -Elektronen im Dreiring ergibt sich auch aus einer Arbeit von R. P. Mariella, L. F. A. Petersen und R. C. Ferris²⁸⁾, nach der das 2-Cyclopropyl-pyridin in seinem spektroskopischen Verhalten mehr dem 2-Vinylpyridin als dem 2-*n*-Propyl-pyridin ähnlich ist, was die Autoren mit der Annahme einer Konjugation des Cyclopropanringes mit dem Pyridinring, also einem Mesomerie-Effekt erklären.

Daß außer Ringen niedrigerer Gliederzahl auch der Fünfring eine Spannung besitzt, geht aus der Tafel 5 hervor. Da nach den Überlegungen Hunds eine Spannung auf der Beteiligung von nichtlokalisierten π -Elektronen an den C—C-Bindungen beruht, dürfte die Existenz derselben im Fünfring wohl nicht zu bezweifeln sein. Zwei σ -Bindungen, die einen spitzen Winkel miteinander bilden, sind überhaupt nicht möglich. Infolgedessen dürften auch bei der geringen Abweichung von 0 Grad 44 Min. von der normalen Tetraederlage beim Fünfring keine reinen σ -ähnlichen Elektronenzustände vorliegen.

Eine Folge der erhöhten Mesomerie-Energie beim Cyclopentadien und beim Inden scheint offenbar die Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome (z. B. Ersetzbarkeit des einen durch Natrium) an dem C-Atom zu sein, das sich zwischen den beiden Einfachbindungen befindet, ein Effekt, der beim Cycloheptatrien nicht auftritt, aber beim Pyrrol, dessen wesentlich erhöhte Mesomerie-Energie zum aromatischen Charakter führt.

Auf den nachgewiesenen Effekt bei Fünfringen dürften noch weitere bekannte, z. Tl. schon mit der klassischen Spannungstheorie zu deutende Tatsachen zurückzuführen sein, bei denen i. Ggw. eines Fünfringes ein Molekülteil ein anderes Verhalten zeigt als i. Ggw. eines Sechsrings oder einer geraden Kette. Beispiele dafür sind:

Im Dicyclopentadien ist die Bicyclohepten-Doppelbindung reaktionsfähiger als eine gewöhnliche und mit Leichtigkeit zur weiteren Addition eines Cyclopentadien-Moleküls befähigt²⁹⁾. Sie verhält sich in dieser Hinsicht wie eine Doppelbindung im konjugierten System. Sie ist allerdings der Doppelbindung in dem gewöhnlichen Fünfring des Dicyclopentadiens in bezug auf Additionsfähigkeit überlegen, aber die Spannung braucht ja nicht, wie es in Tafel 5, letzte Zeile, angenommen wird, gleichmäßig auf die drei Fünfringe verteilt zu sein.

9-Acetyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen wird durch KOCl in 9-[Trichlor-acetyl]-oktahydro-anthracen verwandelt, während 4-Acetyl-hydrindacen, das sich von der erstgenannten Verbindung dadurch unterscheidet, daß es statt der beiden gesättigten Sechsringe zwei gesättigte Fünfringe enthält, unter denselben Bedingungen in Hydrindacen-carbonsäure-(4) übergeht³⁰⁾. Daß dabei ein Zusammenhang mit dem Mills-Nixon-Effekt³⁰⁾ besteht, möge noch erwähnt werden. Werden im 9-Nitro-10-

²⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 70, 1494 [1948].

²⁹⁾ R. T. Arnold u. E. Rondestoedt, Journ. Amer. chem. Soc. 67, 1265 [1945], 68, 2176 [1946].

³⁰⁾ W. H. Mills u. J. G. Nixon, Journ. chem. Soc. London 1930, 2510.

amino-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen die gesättigten Sechsringe nacheinander durch zwei oder vier Methylgruppen ersetzt, ändert sich die Extinktion nur wenig, werden sie aber gegen einen oder zwei Fünfringe ausgetauscht, erleidet dieselbe eine sprunghafte Änderung²¹⁾.

Da bei dem beschriebenen Verfahren nur mit angenäherten Werten gerechnet wird, kann man nicht generell, wenn Mesomerie vorliegen könnte, die Abweichungen als Mesomerie-Effekt deuten, sondern muß jeden einzelnen Fall genauer untersuchen, wie es im vorhergehenden beim Fünfring versucht wurde.

134. Hans -G. Boit: *chano*-Basen der *N*-Methyl-pseudobrucin-Reihe (IV. Mitteil. über Strychnos-Alkaloide*)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin]
(Eingegangen am 16. August 1951)

Das aus *N*-Methyl-*sek*-pseudobrucin-jodmethylat (I) leicht zugängliche Enoläther-jodmethylat III erfährt durch Natriumamalgame eine reduktive Aufspaltung des Oktamethylenimin-Ringes, während durch katalytisch erregten Wasserstoff außer der Ringspaltung eine Absättigung der C²¹,C²²-Doppelbindung erfolgt. Die entstehenden *chano*-Basen IV bzw. V enthalten noch die Enoläther-Gruppe und lassen sich demgemäß zu den entsprechenden Ketobasen VI bzw. VII hydrolysieren. Diese Ketobasen werden im Gegensatz zum *N*-Methyl-*sek*-pseudobrucin leicht zu Alkoholbasen reduziert und addieren glatt Methyljodid; bei ihnen ist offenbar die Wechselwirkung zwischen der Ketogruppe und dem basischen Stickstoffatom weitgehend zurückgedrängt, die das chemische Verhalten des *N*-Methyl-*sek*-pseudobrucins, des *N*-Methyl-*sek*-pseudostrychnins und des Vomicens sowie ihrer Derivate maßgeblich beeinflusst.

Die Jodmethylate des *N*-Methyl-*sek*-pseudostrychnins (I; R=H) und des *N*-Methyl-*sek*-pseudobrucins (I; R=CH₃O) erfahren durch Natriummethylat oder Natriumamalgame infolge der Wechselwirkung zwischen der Carbonyl-Gruppe und dem basischen Stickstoffatom keinen normalen Hofmann- oder Emde-Abbau, sondern werden unter Wanderung einer Methyl-Gruppe vom Stickstoff- zum Sauerstoffatom in tertiäre Ätherbasen umgewandelt: bei der Einwirkung von Natriummethylat entstehen säureempfindliche Enoläther der Teilstruktur II, während mit Natriumamalgame deren säurebeständige 15.16-Dihydro-Derivate erhalten werden¹⁻⁶⁾. Die Jodmethylate dieser beiden Typen von Ätherbasen sind nun dem Emde-Abbau zugänglich; sowohl durch Natriumamalgame als auch durch katalytisch erregten Wasserstoff wird der Okta-

²¹⁾ R. T. Arnold u. P. N. Craig, Journ. Amer. chem. Soc. 72, 2728 [1950].

*) III. Mitteil.: B. 84, 16 [1951].

¹⁾ B. K. Blount u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London 1932, 2305

²⁾ H. Leuchs, H. Grunow u. K. Tessmar, B. 70, 1701 [1937].

³⁾ H. Leuchs, B. 70, 2455 [1937].

⁴⁾ H. Leuchs u. K. Tessmar, B. 72, 965 [1939].

⁵⁾ H.-G. Boit, B. 82, 303 [1949].