

## 76. Konfigurationsänderungen bei Reaktionen am einfach und doppelt gebundenen Kohlenstoffatom<sup>1)</sup>

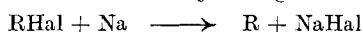
von Ernst Bergmann.

(Experimentell mitbearbeitet von Y. Sprinzak).

(5. V. 37.)

Während die Lehre von der Zahl möglicher Isomere einer Verbindung theoretisch gut begründet und experimentell weitgehend sichergestellt ist, sind wir wenig über den sterischen Verlauf chemischer Reaktionen unterrichtet. Wir wissen, dass bei Substitutionen am asymmetrischen Kohlenstoffatom sich die Konfiguration ändern kann, oder dass die Substituenten eines Äthylens bei Additions- oder Wiederabspaltungs-Reaktionen ihren Platz wechseln können — aber wir wissen nicht, wann Konfigurationswechsel eintritt und wann nicht. Die bisher unternommenen Versuche zur Erklärung des Sachverhaltes haben meist übersehen, dass man nur dann in einem vorliegenden Fall hoffen darf, eine richtige Voraussage zu machen, wenn man eine detaillierte Beschreibung des Reaktionsmechanismus zu geben vermag, detailliert in dem Sinne, dass der Vorgang z. B. der Substitution im Raum geschildert wird. Es ist deshalb von *M. Polanyi*<sup>2)</sup> der Versuch gemacht worden, in einem möglichst einfachen und spezialisierten Fall zu einer Aussage zu kommen, und es wurde dabei an Vorstellungen angeknüpft, die in gewissen, aber nicht sehr präzisen Umrissen bereits von *Werner* und von *Meisenheimer* geäußert worden sind.

Als Ausgangspunkt darf man die Beobachtung<sup>3)</sup> ansehen, dass bei der Reaktion zwischen Alkylhalogeniden und Natriumdampf



die Reaktionsfähigkeit des Halogenids in der Reihe primär < sekundär < tertiär zunimmt. Diese Reihenfolge ist leicht zu deuten, wenn man bedenkt, dass das Natriumatom aus elektrostatischen Gründen sich dem Dipol der C-Hal-Bindung von der Seite des Halogens her nähert und dass somit für die Reaktionsfähigkeit verschiedener Halogenide ausschliesslich die Bindefestigkeit massgebend ist, die in der Tat in der angegebenen Folge abnimmt<sup>4)</sup>.

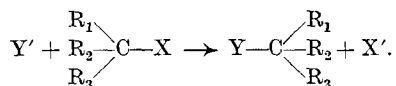
<sup>1)</sup> Vorgetragen auf der Sommerversammlung der Schweizerischen chemischen Gesellschaft in Solothurn, 29. VIII. 1937; veröffentlicht auf Beschluss des Redaktionskomitees.

<sup>2)</sup> *N. Meer* und *M. Polanyi*, Z. physikal. Ch. [B], **19**, 164 (1932).

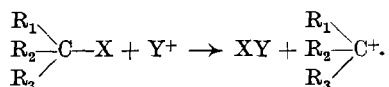
<sup>3)</sup> *M. Polanyi* und Mitarbeiter, Z. physikal. Ch. [B], **11**, 97 (1930); **19**, 139 (1932).

<sup>4)</sup> Man vergleiche auch den Gang der Dipolmomente: *Parts*, Z. physikal. Ch. [B], **12**, 312 (1932); *Groves* und *Sugden*, Soc. **1937**, 158.

Eine analoge Überlegung lässt sich nun bei einer ganzen Gruppe experimentell einfach erfassbarer chemischer Reaktionen anstellen, nämlich bei den Reaktionen einer polaren Molekel, symbolisiert durch C—X, mit einem Ion Y. Ist Y negativ geladen, so wird es sich dem C—X-Dipol von dessen positivem Ende, vom Kohlenstoff her nähern und mit ihm reagieren, das X als negatives Ion aus dem Molekelverband austossend:



Räumlich tritt also der neue Substituent Y stets an eine Stelle des Tetraeders, die dem Platz des ursprünglichen Substituenten X entgegengesetzt ist; es tritt *Walden'sche* Umkehrung ein. Umgekehrt wird bei Reaktion mit einem positiven Ion dieses sich der polaren Bindung von der negativen Seite, der des X her nähern und sich mit ihm zu einer neutralen Molekel verbinden, den Molekelrest als positives Carboniumradikal hinterlassend:



Letzteres wird sich in sekundärer Reaktion stabilisieren, wobei der räumliche Erfolg der Substitutionsreaktion von der Stabilität der Konfiguration im positiv geladenen Carboniumradikal abhängt. Ist sie gross, so bleibt die Konfiguration erhalten; ist sie gering, so tritt partielle oder vollständige Racemisierung ein; *Walden'sche* Umkehrung kann niemals stattfinden. Es ergibt sich also der Leitsatz: Substitution durch negative Ionen muss, Substitution durch positive Ionen darf nicht von *Walden'scher* Umkehrung begleitet sein.

Zur Vervollständigung unserer einleitenden Betrachtung sei hinzugefügt, dass für „positiven Mechanismus“ die Reaktionsfähigkeit in derselben Reihenfolge zunehmen muss wie bei der Natriumdampfreaktion<sup>1)</sup> — die Reaktionsfähigkeit drückt nur die Festigkeit der C—X-Bindung aus — während für den „negativen Mechanismus“ mehr oder weniger die umgekehrte Reihenfolge gilt: Der Einfluss der Bindungsfestigkeit wird nämlich überlagert durch den dämpfenden, „sterisch hindernden“ Effekt der Substituenten am reagierenden Kohlenstoffatom. Man kann geradezu aus der Richtung dieser Sequenz schliessen, ob eine Reaktion der Literatur einen negativen oder positiven Mechanismus besitzt. Doch sind die stereochemischen Konsequenzen der neuen Auffassung erst durch unsere Versuche beleuchtet und erhärtet worden.

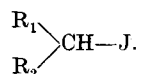
#### *Negativer Mechanismus. A: Kinetische Messungen.*

Für den experimentellen Beweis der Aussage: Substitution durch negative Ionen muss von *Walden'scher* Umkehrung begleitet sein, wurde von *Bergmann*, *Polanyi* und *Szabo*<sup>2)</sup> wieder

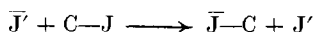
<sup>1)</sup> Auch bei dieser kann die Konfiguration erhalten bleiben oder Racemisation eintreten. Experimentelle Angaben hierüber liegen noch nicht vor.

<sup>2)</sup> Z. physikal. Ch. [B] **20**, 161 (1933); *Faraday* **32**, 843 (1936).

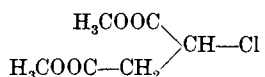
ein besonders einfaches Beispiel gewählt, die Einwirkung von Jodionen auf ein optisch aktives Jodid



Das Jodion nähert sich der C—J-Bindung von der Seite des Kohlenstoffs, verbindet sich mit ihm, wenn der Stoss es in genügende Nähe gebracht hat, und stösst das vorher durch Atombindung mit dem Kohlenstoff verknüpfte Jod als Jodion aus:



Die neue Molekel, symbolisiert durch J—C, muss den optischen Antipoden des ursprünglichen, C—J, darstellen, die fragliche Reaktion muss eine Racemisation sein. Das entspricht den Tatsachen. Organische Jodide des angegebenen Typus werden durch Jodionen racemisiert<sup>1)</sup>. Dieser Effekt ist natürlich nicht auf das System Jodid plus Jodionen beschränkt, sondern ganz ebenso konnten wir zeigen<sup>2)</sup>, dass Phenyl-methyl-chlormethan durch Chlorionen, und neuerdings, mit Herrn Y. *Sprinzak*, dass Methyl-butyl-brommethan durch Bromionen racemisiert wird<sup>3)</sup>. Derselbe Effekt wurde von Y. *Sprinzak* und mir ferner am System des aktiven Chlorbernsteinsäure-methyl-esters



messend verfolgt, und die Gleichwertigkeit der Erscheinungen und der thermodynamischen Charakteristiken (siehe unten) gibt uns das Recht, auch die an diesem Ester beobachtete Racemisierung auf den angegebenen Mechanismus zurückzuführen und die an sich mögliche zweite Erklärung<sup>4)</sup> auszuschliessen, dass es sich um einen Enolisierungsvorgang handle — zumal ja angesichts unserer heutigen Kenntnisse über die Enolisierungsvorgänge<sup>5)</sup> nicht einzusehen wäre, warum relativ kleine Konzentrationen von Halogenionen den Enolisierungsvorgang beeinflussen können. Aus derselben Überlegung heraus dürfen wir hier auch die Racemisierung der undissoziierten (siehe Anm. 4, S. 596) freien Halogenbernsteinsäuren durch die gleichnamigen Halogenionen anreihen, die zuerst von *Holmberg*<sup>6)</sup> beobachtet und dann ebenso wie die der Phenyl-halogen-

<sup>1)</sup> Über den Einfluss des Lösungsmittels siehe unten.

<sup>2)</sup> *Bergmann, Polanyi und Szabo*, l. c.

<sup>3)</sup> Kürzlich ist von *Hughes, Juliusburger, Scott, Topley und Weiss* (Soc. 1936, 1173) die Racemisierung von Phenyl-methyl-brom-methan durch Bromionen beschrieben worden.

<sup>4)</sup> Siehe z. B. *Wagner-Jauregg*, M. 53/54, 791 (1929).

<sup>5)</sup> *Ingold und Wilson*, Soc. 1933, 1493; 1934, 93; *Wilson*, Soc. 1934, 98. *Conant und Carlson*, Am. Soc. 54, 4048 (1932). Vgl. *Mc Combs, Packer und Thorpe*, Soc. 1931, 547 u. a.

<sup>6)</sup> J. pr. [2] 88, 576 (1913); Z. physikal. Ch. 97, 134 (1921); B. 59, 125 (1926).

essigsäuren  $C_6H_5CHX \cdot COOH$  von *Olson*<sup>1)</sup> einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden sind<sup>2)</sup>.

Die Feststellung des vorausgesagten Phänomens — sei es auch in noch so vielen Fällen — ist natürlich an sich kein Beweis dafür, dass die Deutung der Racemisation als eines Substitutionsvorganges durch die gleichnamigen Ionen richtig ist. Für die Stichhaltigkeit unserer Auffassung können wir aber die folgenden vier Argumente anführen:

(1) Bimolekulare Reaktionen des Typus



besitzen nach Untersuchungen von *Moelwyn-Hughes*<sup>3)</sup> stets Stosszahlen von der Grössenordnung  $10^{10}$ . Untersuchung der thermodynamischen Kennzahlen unserer Racemisationen, besonders in den Systemen „Jodid + Jodion“<sup>4)</sup>, führte zu einem ähnlichen Wert: Die Auswertung der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der bimolekularen<sup>5)</sup> Geschwindigkeitskonstanten

$$k_2 = \frac{1}{2ct} \cdot \log \frac{\alpha_0}{\alpha_t}$$

ergab in den Fällen Methyl-butyl-jodmethan bzw. Methyl-propyl-jodmethan Aktivierungswärmen von ca. 17000 cal, Stosszahlen von  $10^{10,7}$  bzw.  $10^{11,0}$ . Es mag bemerkt werden, dass in obiger Gleichung  $\alpha$  die abgelesenen Drehungen,  $t$  die Zeit,  $c$  die Konzentration des anorganischen Halogenides bedeuten und dass der Faktor 2 die Tatsache in Rechnung stellt, dass jeder erfolgreiche Zusammenstoss zwischen dem organischen Jodid und dem Jodion zwei Molekeln aus dem Racemisationsspiel ausschaltet. Für die Racemisierung von Phenyl-methyl-brom-methan mittels Brom-ionen<sup>6)</sup> ist die Aktivierungswärme zu 17,1 Cal, die Stosszahl zu  $10^{9,2}$  gefunden worden. Aus unseren eigenen Versuchen ergibt sich für die Racemisierung von Chlorbernsteinsäure-ester die Aktivierungswärme zu 18700 cal, die Stosszahl zu  $10^{9,2}$ , für die Racemisierung von Methyl-butyl-brommethan die Aktivierungswärme zu 20900 cal, die Stosszahl zu  $10^{11,6}$ , und für die von Brombernsteinsäure-dimethylester zu 17600 cal bzw.  $10^{10,6}$ .

<sup>1)</sup> *Olson* und *Long*, Am. Soc. **56**, 1294 (1934); **58**, 393 (1936); *Young* und *Olson*, ibid. **58**, 1157 (1936).

<sup>2)</sup> Zweifellos werden auch andere Beobachtungen in der Literatur so verständlich. Vgl. z. B. *Ott*, B. **61**, 2141 (1928); *Kenyon*, *Philips* und *Turley*, Soc. **127**, 399 (1925); *Porter*, Am. Soc. **57**, 1436 (1935); siehe dazu *Bergmann* und *Bondi*, Am. Soc. **58**, 1814 (1936).

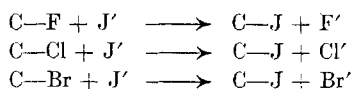
<sup>3)</sup> *Kinetics of Reactions in Solutions*, Oxford 1933.

<sup>4)</sup> Vgl. *Bergmann*, *Polanyi* und *Szabo*.

<sup>5)</sup> Die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten benutzen wir durchweg, obwohl die Reaktion pseudo-monomolekular ist, um den Vergleich mit den weiter unten zu besprechenden bimolekularen homologen Substitutionsreaktionen zu erleichtern.

<sup>6)</sup> *Hughes*, *Juliusburger*, *Scott*, *Topley* und *Weiss*, Soc. **1936**, 1173.

(2) Wenn die Racemisation eines Jodids durch Jodionen eine Substitution ist, so soll sich ihre Geschwindigkeitskonstante an die Geschwindigkeiten der Substitutionen



als viertes Glied



einer monotonen Folge anschliessen, weil alle die Geschwindigkeit bestimmenden Faktoren in den vier Fällen gleich bleiben — mit Ausnahme der in der obigen Folge stetig abnehmenden Bindefestigkeit der Halogene. Ganz allgemein sollen in dem Quadrat in jeder

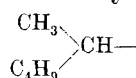
Organisches Halogenid	F'	Cl'	Br'	J'
Fluorid . . . . .	Rac	S	S	S
Chlorid . . . . .	S	Rac	S	S
Bromid . . . . .	S	S	Rac	S
Jodid . . . . .	S	S	S	Rac

(Rac = Racemisation, S = Substitution)

Vertikalen, Horizontalen, Diagonalen und zur Diagonalen Parallelen die Geschwindigkeiten eine monotone Folge bilden — in den Vertikalen aus obigem, in den Horizontalen aus einem analogen Grunde. Soweit unsere Messungen reichen, ist diese Erwartung einigermassen erfüllt. Es ist nicht möglich gewesen, alle Messungen an demselben organischen Rest



auszuführen, weil die Geschwindigkeiten zu weit auseinanderliegen werden. Wir haben z. B. an dem System



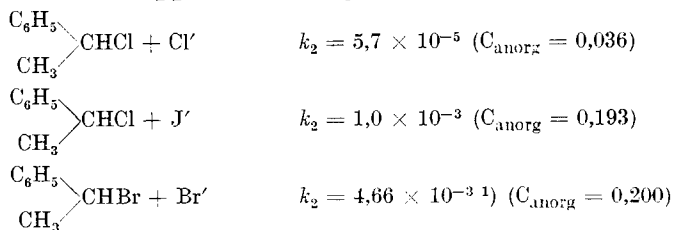
nur die folgenden Grössen bestimmt, die sich auf wasserfreies Aceton als Lösungsmittel und eine Temperatur von 50° C beziehen<sup>1)</sup>.

	F'	Cl'	Br'	J'
Fluorid . .				$1,3 \times 10^{-7}$
Chlorid . .		$(5,7 \times 10^{-8})^2$		$1,0 \times 10^{-6}$
Bromid . .			$2,18 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-1}$
Jodid . .				$1,4 \times 10^{-1}$

<sup>1)</sup> Als Temperaturkoeffizient wurde für die Umrechnung auf diese Temperatur 2,4 benutzt, eine Zahl, die den Erfahrungen in diesem System am besten entspricht.

<sup>2)</sup> Über die Bedeutung der eingeklammerten Zahlen siehe unten.

Eine andere Gruppe ist die folgende:

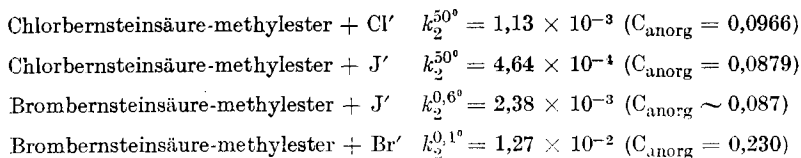


Wenn man nun z. B. die sinnvoll erscheinende Annahme macht, dass die Geschwindigkeiten der ersten beiden Reaktionen dieser Dreiergruppe sich verhalten wie die der Reaktionen



so kann man, da die Geschwindigkeit von  $(\beta)$  bekannt ist, die von  $(\alpha)$  zu  $5,7 \times 10^{-8}$  berechnen, welcher Wert in der obigen Tabelle in Klammern angegeben wurde.

Eine dritte Gruppe umfasst die schon erwähnten Halogenbernsteinsäure-ester:



Auch die von *Olson* mitgeteilten Daten führen zu analogen Reihen.

(3) *Hughes, Juliusburger, Mastermann, Topley* und *Weiss*<sup>1)</sup> haben kürzlich den Substitutionsaustausch zwischen Methyl-butyl-methyljodid und Jodionen dadurch direkt messend verfolgen können, dass sie radioaktive Jodionen verwendeten. Es ergab sich, dass die Geschwindigkeit der Substitution im System „organisches Jodid plus radioaktives Jodion“ identisch war mit der Geschwindigkeit der Racemisation im System „optisch aktives organisches Jodid plus Jodion“. Dasselbe wurde von den genannten Autoren<sup>2)</sup> am System Phenyl-methyl-methylbromid plus Bromion gezeigt.

(4) Ein weiteres Argument zugunsten der Auffassung, dass die beobachteten Racemisationen wirklich Substitutionsreaktionen durch die negativen Ionen darstellen, sehen wir im Einfluss des Lösungsmittels auf diese Reaktionen. Die Geschwindigkeiten, die bisher mitgeteilt und diskutiert wurden, bezogen sich auf absolutes Aceton als Lösungsmittel. Man wird erwarten müssen, dass Zusatz von Solventien, die mehr zur Solvatbildung mit den Halogen-ionen neigen,

<sup>1)</sup> Soc. 1935, 1525.

<sup>2)</sup> *Hughes, Juliusburger, Scott, Topley* und *Weiss*, Soc. 1936 1173.

die Reaktionsgeschwindigkeit heruntersetzt<sup>1)</sup>. Das ist in der Tat der Fall, wie für Wasser im Fall des Systems CJ + J' bereits in den ersten Arbeiten von *Bergmann, Polanyi* und *Szabo* gezeigt worden ist. Analoge Beobachtungen sind im Fall der alkalischen Jodidverseifung von *de Bruyn* und *Steger*<sup>2)</sup> gemacht worden — ja man kann den erwähnten Effekt geradezu als Beweis dafür ansehen, dass an der fraglichen Reaktion ein Anion beteiligt ist<sup>3)</sup>. Herr *Sprinzak* hat bei 34° und für eine Konzentration von 0,20 Mol Methyl-butyl-methyljodid und 0,19 Mol Natriumjodid im Liter die folgenden Zahlen gefunden:

$$\left( k_1 = \frac{1}{2t} \log \frac{\alpha_0}{\alpha_t} \right).$$

Lösungsmittel	$k_1^{34^\circ}$	$k_1^{37^\circ}$
Aceton . . . . .	0,00865	0,00435
Aceton + 10% Benzol . . . . .	0,00810	0,00402
+ 10% Nitrobenzol . . . . .	0,00756	0,00376
+ 10% Tetrachlorkohlenstoff . . . . .	0,00743	
+ 10% Äther . . . . .	0,00702	0,00419
+ 10% Nitromethan . . . . .	0,00585	
+ 10% Chloroform . . . . .	0,00495	0,00221
+ 3% Eisessig . . . . .	0,00495	
+ 3% Butylalkohol . . . . .	0,00628	
+ 3% Methylalkohol <sup>4)</sup> . . . . .	0,00430	
+ 3% Wasser . . . . .	0,00293	0,00130 <sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. die theoretischen Erörterungen von *Ogg* und *Rice*, *J. Chem. Physics* **5**, 140 (1937).    <sup>2)</sup> *R.* **18**, 41, 311 (1899).

<sup>3)</sup> Siehe die ausführliche Diskussion bei *Hughes* und *Ingold*, *Soc.* **1935**, 244.

<sup>4)</sup> Ähnliche Beobachtungen über den Einfluss von Alkoholen auf die Reaktionsgeschwindigkeit in Aceton siehe bei *Wagner-Jauregg*, l. c. (Racemisierung von Halogenfettsäure-estern) und *Lauer*, *B.* **69**, 2731 (1936) (Reaktion zwischen Allylbromid und Phenolaten). Einen ganz analogen Effekt stellt die Beobachtung von *Holmberg* (Fussnote 1, S. 597) dar, dass undissoziierte Brombernsteinsäure, nicht aber ihre Ionen, von Bromionen racemisiert werden. Wir erklären diese Beobachtung durch die Annahme, dass das Feld der negativen Ladungen des Bromsuccinat-ions die Bromionen abstösst, und sehen eine nahe Analogie in der Tatsache (*Baddeley* und *Bennett*, *Soc.* **1933**, 261), dass Aryl- $\beta$ -chloräthylsulfide  $Ar \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$  ganz erheblich leichter mit Jodionen die Austauschreaktion eingehen, als die entsprechenden Sulfone; letzterenfalls üben die stark polaren S—O-Bindungen eine abstossende Wirkung auf die Jodionen aus (über das Dipolmoment der S—O-Bindungen siehe *Bergmann, Engel* und *Sandor*, *Z. physikal. Ch.* [B], **10**, 397 (1930); *de Vries* und *Rodebush*, *Am. Soc.* **53**, 2888 (1931); *Bergmann* und *Tschudnowsky*, *B.* **65**, 457 (1932). Dass nicht jede Racemisation durch Wasser gehemmt wird, zeigt z. B. der Fall des aktiven Kalium-chromi-oxalats, dessen Racemisation in Wasser langsamer verläuft als in wässrigem Aceton. *Soc.* **121**, 196 (1922); vgl. **119**, 1140 (1921); **123**, 2973 (1923). Vgl. *Johnson*, *Faraday* **31**, 1612 und zwar 1616 (1935); *Cartledge* und *Ericks*, *Am. Soc.* **58**, 2065 (1936).

<sup>5)</sup> Die Stellung der Lösungsmittel in dieser Reihe ist im wesentlichen verständlich. Nur der starke Einfluss des Chloroforms ist überraschend. Es sei aber darauf hingewiesen.

Durch Vergleich mit den bei 27° in einigen Fällen gleichfalls ermittelten Geschwindigkeiten hat sich in der Tat zeigen lassen, dass Benzol und Nitrobenzol keine Veränderung der Aktivierungsenergie bewirken, wohl aber z. B. Wasser, das die Aktivierungsenergie von dem „Normalwert“ ca. 18 cal auf 21 cal steigen lässt.

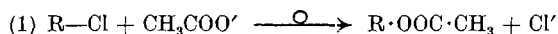
Man kann schliesslich für die Gleichsetzung dieser Racemisation mit Substitutionen durch negative Ionen die Beobachtungen von *Holmberg*<sup>1)</sup> ins Feld führen, dass die Geschwindigkeit der Racemisation von Brombernsteinsäure in wässriger Lösung durch Bromwasserstoff und Natriumbromid proportional ist der Konzentration der anorganischen Verbindungen, d. h. bei hinreichender Verdünnung der Bromionen-Konzentration — was in organischen Solventien nicht ganz der Fall ist<sup>2)</sup> —, dass der Zusatz von Natriumnitrat ohne Einfluss auf die Reaktion des Natriumbromids ist sowie dass Schwefelsäure die Bromwasserstoffsäure bei der Racemisation zu vertreten nicht imstande ist.

### *Negativer Mechanismus. B: Präparative Folgerungen.*

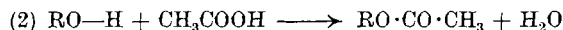
Die Sicherstellung des Satzes, dass die von uns beobachtete Racemisierung von Halogeniden durch gleichnamige Ionen durch die Substitution der polaren Bindung durch ein negatives Ion bedingt ist, bedeutet zugleich die Sicherstellung der allgemeineren Behauptung, dass Substitution durch negative Ionen mit Konfigurationswechsel (*Walden*'scher Umkehrung) verknüpft ist. Wir wollen jetzt zeigen, welche Folgerungen sich chemisch aus diesem Satze ergeben.

Zunächst werden wir imstande sein, die „sterischen Reihen“ beträchtlich zu erweitern, in denen die Stoffe gleicher bzw. analoger Konfiguration zusammengefasst zu werden pflegen<sup>3)</sup>.

(a) Die Umsetzung eines optisch aktiven Halogenids mit dem Salz einer organischen Säure ( Silberacetat, Natriumbenzoat oder ähnliches) ist zweifellos als Reaktion mit einem negativen Ion (Acetation, Benzoation) aufzufassen und demgemäss von *Walden*'scher Umkehrung begleitet.



Im Gegensatz hierzu erfolgt die gewöhnliche Veresterung eines optisch aktiven Alkohols



dass z. B. Tetra-amy-l-ammonium-jodid in Chloroform eine um vieles grössere Leitfähigkeit besitzt als etwa in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff, so dass offenbar eine gewisse solvatbildende Fähigkeit dem Chloroform innewohnt. Vgl. *P. Walden*, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, S. 258/9 (Leipzig 1924).

<sup>1)</sup> *J. pr.* [2] **88**, 576 (1913); *Z. physikal. Ch.* **97**, 134 (1921); *B.* **59**, 125 (1926).

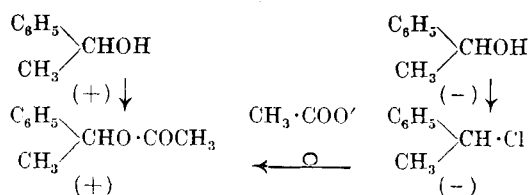
<sup>2)</sup> Vgl. unsere früheren Arbeiten. Auch für die Racemisation von Chlorbernsteinsäure-ester mit Lithiumchlorid und Methyl-butyl-brom-methan mit Lithium-bromid (siehe exper. Teil) besteht keine strenge Proportionalität zwischen Halogenidionen-Konzentration und Racemisationsgeschwindigkeit.

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. *Schlenk* und *Bergmann*, Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. I, S. 408 (1932).



bekanntlich ohne Konfigurationswechsel, da nur die O—H-, nicht aber die C—O-Bindung in die Reaktion einbezogen wird. Es ergibt sich also: Erhält man bei Reaktionen (1) und (2) gleich drehende Ester, so hatten Alkohol ROH und Chlorid RCl entgegengesetzte Konfiguration, anderenfalls gleiche; man kann also die sterische Zugehörigkeit von Alkohol und Chlorid festlegen und angeben, ob bei der Darstellung des Chlorids aus dem Alkohol Umkehrung erfolgt ist oder nicht<sup>1)</sup>. Im Fall des Paares  $\alpha$ -Brompropionsäure-ester—Acetylmilchsäure-ester, wo ausnahmsweise die Konfiguration beider Stoffe einwandfrei bekannt war, ist übrigens schon früher<sup>2)</sup> beobachtet worden, dass die Einwirkung von Natriumacetat auf den halogenierten Ester sich unter *Walden'scher* Umkehrung vollzieht.

Als Beispiel für unsere Überlegungen sei folgender von uns durchgeführter Versuch zitiert: Linksdrehendes Phenyl-methyl-chlor-methan liefert bei gelindem Erwärmen mit Silberacetat rechtsdrehendes Acetat des Phenyl-methyl-carbinols, wie es auch aus rechtsdrehendem Carbinol bei der Acetylierung erhalten wird. Dem Schema entsprechend tritt also bei der Darstellung des linksdrehenden Chlormethans, die vom linksdrehenden Carbinol aus erfolgt, keine Umkehrung ein.



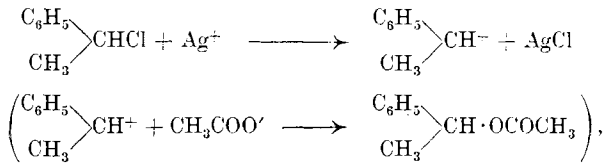
Bemerkenswert ist, dass die erwähnte Reaktion mit Silberacetat von beträchtlicher partieller Racemisierung begleitet ist. Das erhaltene Acetat hat eine kleinere Drehung als ein durch unmittelbare Acetylierung des Carbinols erhaltenes, aber auch als ein analog mittels Natriumacetat hergestelltes. Es gibt zwei Erklärungen für diesen Befund, der übrigens schon von *Mc Kenzie* und *Clough*<sup>3)</sup> erhoben worden ist. Entweder das Silberacetat bewirkt ähnlich wie flüssiges Schwefeldioxyd<sup>4)</sup> Ionisation und damit Racemisation vor der Austauschreaktion, oder — und das erscheint plausibler — er reagiert nach einem positiven Mechanismus mit dem Phenyl-methyl-chlor-methan:

<sup>1)</sup> *Levene* und *Mikeska*, *J. Biol. Chem.* **59**, 45 (1924); *Houssa* und *Phillips*, *Soc.* **1929**, 2510; **1932**, 108, 1232; *Kenyon*, *Lipscomb* und *Phillips*, *Soc.* **1931**, 2275; *Harford*, *Kenyon* und *Phillips*, *Soc.* **1933**, 179.

<sup>2)</sup> *Kenyon*, *Phillips* und *Turley*, *Soc.* **127**, 399 (1925).

<sup>3)</sup> *McKenzie* und *Clough*, *Soc.* **103**, 687 (1910).

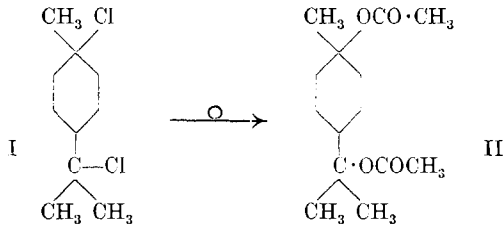
<sup>4)</sup> *Bergmann* und *Polanyi*, *Naturwiss.* **21**, 378 (1933). Vgl. *Ingold*, *Nature* **138**, 120 (1936).



wobei die begünstigte Bildung von Silberchlorid eine Rolle spielen dürfte. Es erinnert dieser Fall an die klassische Erfahrung, dass Silbercyanid im Gegensatz zu Kaliumcyanid mit Alkylhalogeniden nicht ausschliesslich Alkylcyanide, sondern daneben Alkylisocyanide liefert<sup>1)</sup>. Für unsere obigen Überlegungen bedeutet die gemachte zusätzliche Beobachtung jedenfalls keine Einschränkung.

Unsere Erfahrung hier und in ähnlichen Fällen (siehe frühere Mitteilungen und S. 603) zeigt übrigens, dass entgegen der Annahme von *Hughes* und *Ingold*<sup>2)</sup> Phenyl-methyl-chlor-methan durchaus zu Reaktionen nach dem negativen Mechanismus befähigt ist.

Die gemachten Aussagen sind von allgemeiner Bedeutung für das Gebiet der Naturstoffe. Wenn z. B. das Dipenten-dihydrochlorid (I) vom Smp. 25° (49—50°) das Acetat des Terpinhydrats (II) vom Smp. 116—117° (158—159) liefert, wenn es mit Silberacetat umgesetzt und dann verseift wird<sup>3)</sup> — so wird man schliessen — im Gegensatz zur üblichen Auffassung — dass aus der *cis*-Form von I die *trans*-Form von II entsteht und umgekehrt:



Noch fruchtbarer scheint mir die Beachtung des Prinzips in der Reihe der Sterine und verwandter Verbindungen, wo es die Möglichkeit zu geben scheint, präparative Beziehungen zwischen Verbindungen verschiedener Konfiguration am Kohlenstoffatom C<sub>3</sub> herzustellen<sup>4)</sup>. In diesem Zusammenhang verdient eine Arbeit von *Marker*<sup>5)</sup> diskutiert zu werden. Dieser fand, dass β-Cholestylchlorid mit Kaliumacetat das Acetat von β-, α-Cholestylchlorid das von epi-Cholestanol liefert. Nach dem Vorausgehenden tritt bei

<sup>1)</sup> Auch aus Dibromstearinsäure, Dibrombehensäure und Stilbendibromid entstehen mit Silberacetat keine optisch einheitlichen Dioxyverbindungen. *Forst* und *Zincke*, A. **172**, 246 (1876); *Walden*, Optische Umkehr-erscheinungen, S. 102 (Braunschweig 1919).

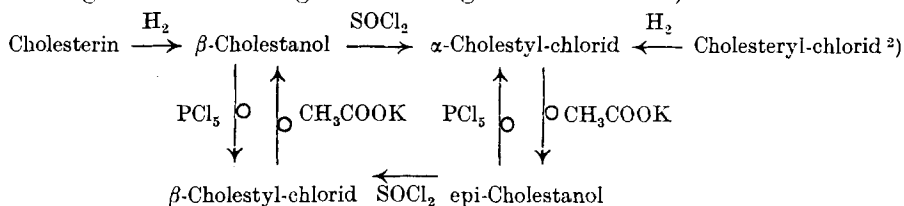
<sup>2)</sup> *Hughes* und *Ingold*, Soc. **1935**, 251.

<sup>3)</sup> *A. v. Baeyer*, B. **26**, 2861 (1893).

<sup>4)</sup> Siehe z. B. die auf S. 600 und 604 zitierte Literatur.

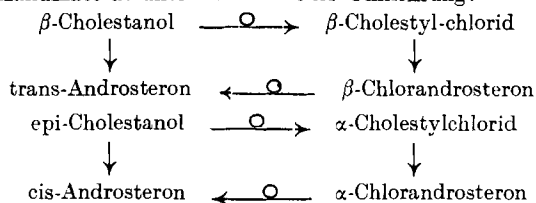
<sup>5)</sup> Am. Soc. **57**, 2358 (1935).

beiden Reaktionen Umkehrung ein. Da die katalytische Hydrierung von Cholesterin  $\beta$ -Cholestanol, die von Cholesteryl-chlorid  $\alpha$ -Cholestyl-chlorid liefert, haben Cholesterin und Cholesteryl-chlorid gleiche Konfiguration. Es ergibt sich folgendes Schema<sup>1)</sup>:

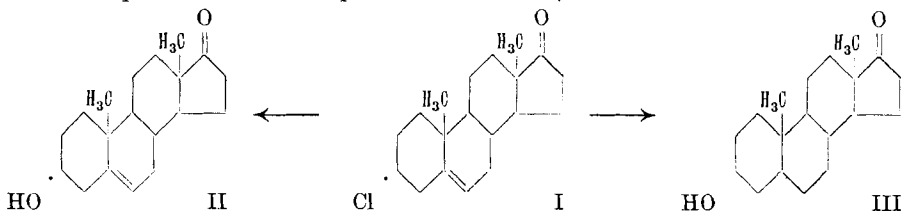


<sup>1)</sup> In ihm reagiert  $\text{PCl}_5$  unter Umkehrung,  $\text{SOCl}_2$  ohne solche. Analoges ist beim Mandelsäure-ester beobachtet worden, ferner bei  $\beta$ -Phenyl-hydracylsäure-ester, sowie bei Phenyl-methyl-carbinol. Vgl. *McKenzie* und *Clough*, Soc. **103**, 687 (1913); *Freudenberg*, Stereochemie, S. 886 ff. (1932).

<sup>2)</sup> Cholesteryl-chlorid zeigt gewisse Eigentümlichkeiten, die nicht mit den obigen Ausführungen in Einklang zu bringen sind und unserer Meinung nach durch den ungesättigten Charakter bedingt sind. So entsteht aus Cholesteryl-chlorid und Silberacetat, wie wir gefunden haben, das normale Cholesteryl-acetat — also ohne Umkehrung. Auf diese Frage soll noch in anderem Zusammenhang eingegangen werden; hier sei nur auf einen ganz parallelen Fall verwiesen: Nach *Marker* führt die Umsetzung von  $\beta$ -Chlor-androsteron mit Kaliumacetat zu *trans*-, die von  $\alpha$ -Chlor-androsteron zu *cis*-Androsteron. Da die *trans*-Verbindung aus  $\beta$ -, das *cis*-Androsteron aus epi-Cholestanol entsteht und da ferner  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlor-androsteron aus den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cholestyl-chloriden durch einen Abbau erhalten werden, der keinerlei Umlagerung an  $\text{C}_3$  zulässt, verlaufen die beiden Reaktionen mit Kaliumacetat unter *Walden*'scher Umkehrung:



Ganz anders liegt die Sache beim Chlor-androstenon (I) (siehe *Fieser*, Chemistry of natural products, related to phenanthrene, S. 232).



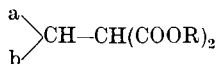
Dieses gibt bei der Umsetzung mit Benzoat und anschliessenden Hydrolyse Dehydro-iso-androsteron(II), bei der Hydrierung, Umsetzung mit Acetat und anschliessendem Hydrolyse Androsteron(III). Zweifellos ist bei der Bildung von (III) alles normal (Umkehrung bei der Umsetzung mit Acetat); aber I reagiert offenbar mit Benzoat ohne Inversion.

Anmerkung bei der Korrektur: Eine Bestätigung der Auffassung von der Anomalie des Cholesteryl-chlorids (und Chlor-androstenons) ist in den letzten Versuchen von *Marker* und Mitarbeitern (Am. Soc. **59**, 619 (1937)) zu sehen.

(b) Die Umsetzung eines optisch-aktiven Halogenids



mit Natriummalonester, d. h. mit dem Malonesterion, führt zu einem Alkyl-malonester



entgegengesetzter Konfiguration. Wenn also (+)-Methyl-phenyl-chlor-methan<sup>1)</sup> mit Natriummalonester linksdrehenden  $\alpha$ -Phenäthyl-malonester und weiter linksdrehende  $\beta$ -Phenylbuttersäure<sup>2)</sup> gibt, so sind letztere als entgegengesetzt konfiguriert zu betrachten, und wenn aus (+)-2-Brombutan  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  durch Malonestersynthese<sup>3)</sup> (–)- $\beta$ -Methylvaleriansäure erhalten wird<sup>4)</sup>, so wird man letztere ebenfalls in die entgegengesetzte sterische Reihe einordnen müssen wie das Bromid<sup>5)</sup>.

Es mag darauf hingewiesen werden, dass die alte Angabe von *Wislicenus*<sup>6)</sup> in dieselbe Richtung weist, derzufolge bei Malonester- und Acetessigestersynthesen die Reaktivität der Halogenide in der Reihe primär < sekundär < tertiär abnimmt — ist doch, wie eingangs erwähnt, diese Reihe stets charakteristisch für einen negativen Mechanismus.

(c) Als drittes interessantes Beispiel sei die Umsetzung von optisch aktiven Halogeniden



mit metallorganischen Verbindungen wie Diphenyl-methyl-natrium erwähnt. Wissen wir doch aus mancherlei Untersuchungen<sup>7)</sup>, dass diese farbigen Metallalkyle in ihren Lösungen als Ionen vorliegen. So hat man also etwa zu formulieren:

<sup>1)</sup> Siehe den experimentellen Teil.

<sup>2)</sup> Diese ist weiter mit rechtsdrehender Phenyl-methyl-essigsäure konfiguratив verknüpft, so dass diese und Phenyl-methyl-chlor-methan bei gleicher Drehung gleich konfiguriert sind. Vgl. *Levene* und *Marker*, *J. Biol. Chem.* **93**, 749 (1931); **100**, 589.685 (1933); **108**, 409 (1935); **110**, 329 (1935).

<sup>3)</sup> Der weitere Abbau des erhaltenen Butyl-malonesters erfolgt ohne Angriff am asym. Kohlenstoffatom.

<sup>4)</sup> *Levene* und *Marker*, *J. Biol. Chem.* **91**, 405 (1931).

<sup>5)</sup> Das empirische Schema, das kürzlich von *Marker* (*Am. Soc.* **58**, 976 (1936)) aufgestellt worden ist, führt zu demselben Schluss. Die obigen Versuche zeigen übrigens, dass die Bildung inaktiver Produkte aus aktivem Chlor-bernsteinester und aktivem Chlor-phenylessigestern mit Natrium-malonestern (*Walden*, *C.* **1899**, I, 91) durch Enolisationsvorgänge zu deuten ist (siehe dazu Anm. 2, S. 603).

<sup>6)</sup> *A.* **212**, 232 (1882). Vgl. *Conrad* und *Brückner*, *Z. physikal. Ch.* **7**, 283 (1891).

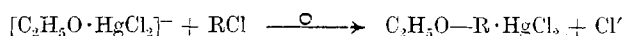
<sup>7)</sup> *Schlenk* und *Marcus*, *B.* **47**, 1678 (1914); *Schlenk* und *Bergmann*, *A.* **463**, 111 (1928); *Ziegler* und *Wollschütt*, *A.* **479**, 115 (1930).



methyl-chlor-methan in alkoholischer Lösung, die z. B. Quecksilberchlorid oder Zinkchlorid enthält, in Phenyl-methyl-carbinol-äthyläther übergeführt wird. Nun wissen wir aus den klassischen Arbeiten von *Meerwein*<sup>1)</sup>, dass Salze, wie die erwähnten, in alkoholischen Lösungen komplexe Säuren bilden, so dass wir formulieren können:

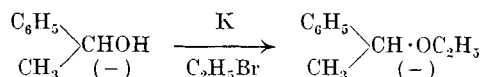


oder aber



Was haben wir optisch zu erwarten? Wir haben festgestellt, dass rechtsdrehendes Chlorid ( $[\alpha]_D = +21,6^\circ$ ) mit Natriumäthylat, also in einer bestimmt nach negativem Mechanismus und somit unter *Walden*'scher Umkehrung verlaufenden Reaktion linksdrehenden Äthyläther ( $[\alpha]_D = -25,2^\circ$ ) liefert<sup>2)</sup>. *Bodendorf* und *Boehme* beobachteten dasselbe, jedoch trat bei ihnen beachtliche Racemisierung auf (Chlorid,  $[\alpha]_D = +90,5^\circ \longrightarrow$  Äthyläther,  $[\alpha]_D = -24^\circ$ ). Wir schliessen, dass die beobachtete Umkehrung auf den nach negativem, dass die Racemisierung auf den nach positivem Mechanismus verlaufenden Teil der Elementarreaktionen zurückzuführen ist. Nicht entschieden werden kann, ob der positive Mechanismus an sich zu Racemisierung führt oder unter Erhaltung der Konfiguration verläuft, was jedoch durch die gleichzeitig nach negativem Mechanismus verlaufende Bildung des optischen Antipoden verdeckt wird. Erhaltung der Konfiguration erfolgt offensichtlich in unten zu besprechenden analogen Fällen.

Die Betrachtung dieser Reaktionen gestattet noch eine weitere Vertiefung unserer Überlegungen. Es lässt sich zeigen<sup>3)</sup>, dass das Kaliumderivat des linksdrehenden Phenyl-methyl-carbinols von Äthylbromid in linksdrehenden Äthyläther übergeführt wird — hierbei kann keine konfigurative Veränderung eintreten, da keine am asymmetrischen Kohlenstoffatom angreifende Bindung in Reaktion tritt:



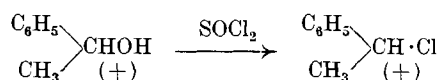
Da nun rechtsdrehendes Phenyl-methyl-chlor-methan aus rechtsdrehendem Phenyl-methyl-carbinol mittels Thionylchlorids erhalten wird<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> *Meerwein*, A. **455**, 227 (1927); Sitzungsber. Ges. Förd. Naturw. Marburg **64**, 119 (1930); A. **484**, 1 (1930).

<sup>2)</sup> Diese Beobachtung zeigt zugleich, dass die Bildung von racemischen  $\alpha$ -Alkoxy aus aktiven  $\alpha$ -Halogen-estern und Alkali-alkoholat (*Walden*, C. **1899**, I, 91; *Purdie* und *Williamson*, Soc. **67**, 958 (1895); **69**, 820, 829 (1896); *Mc.Kenzie* und *Barrow*, Soc. **99**, 1916 (1911)) nichts mit dem Mechanismus der Substitution zu tun hat, sondern wohl auf alkali-katalysierte Enolisierung zurückzuführen ist.

<sup>3)</sup> Siehe exp. Teil.

<sup>4)</sup> *Ott*, A. **488**, 186 (1931); *Bergmann*, *Polanyi* und *Szabo*, l. c.

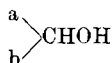


und weiter mit Äthylat (siehe oben) unter Umkehrung in linksdrehenden Äthyläther übergeht, findet bei der Bildung des Chlorids kein Konfigurationswechsel statt.

Diese Beweisführung ist analog der auf S. 597 dargestellten und kann mitunter eine erwünschte Ergänzung zu ihr bieten.

Die Aufklärung, die der obige Fall des Phenyl-methyl-chlor-methans somit gefunden hat, ist nicht ohne Interesse für ganz analoge Verhältnisse in der Sterinreihe. Versuche, insbesondere von *Wagner-Jauregg* und *Werner*<sup>1)</sup> haben gezeigt, dass Cholesteryl-chlorid von Methylalkohol in Gegenwart von Lithiumchlorid<sup>2)</sup> in einen linksdrehenden Cholesterin-methyläther vom Smp. 82—83°, in Gegenwart von wasserfreiem Alkaliacetat in ein rechtsdrehendes Epimeres vom Smp. 80° übergeführt wird. Lithiumchlorid schliesst sich wohl dem Quecksilberchlorid in den oben besprochenen Versuchen an<sup>3)</sup>, der linksdrehende Methyläther wäre mit dem bekannten Cholesteryl-chlorid konfiguratив identisch. Umgekehrt kann man ohne Zwang vermuten, dass eine methylalkoholische Lösung von wasserfreiem Alkaliacetat wie Alkalimethylat reagiert; der rechtsdrehende Methyläther hätte die dem Cholesteryl-chlorid epimere Konfiguration, wenn keine Veränderung der Konstitution stattgefunden hat<sup>4)</sup>.

Auch hier lässt sich die Überlegung noch weiter spinnen. Nach *Heilbron*<sup>5)</sup> entsteht das linksdrehende Epimere auch aus Toluolsulfo-cholesterin mit Methylalkohol, während Einwirkung von alkaliacetathaltigem Methanol das rechtsdrehende, niedriger schmelzende Epimere liefert. Nachdem uns die Erfahrung gelehrt hat, dass die Toluolsulfonierung von optisch aktiven Alkoholen



ohne Konfigurationswechsel erfolgt, dass aber Umsetzungen der Toluolsulfoderivate z. B. mit Kaliumacetat unter *Walden*'scher Umkehrung verlaufen<sup>6)</sup>, werden wir auch hier annehmen, dass das linksdrehende Epimere dem Cholesterin, das rechtsdrehende dem epi-Cholesterin konfiguratив entspricht. Es ergibt sich also wieder (s. S. 600), dass Cholesteryl-chlorid und Cholesterin an C<sub>3</sub> analog konfiguriert sind.

<sup>1)</sup> Z. physiol. Ch. **213**, 120 (1932).

<sup>2)</sup> Dasselbe geschieht in Abwesenheit von Lithiumchlorid, wobei also der Methylalkohol selbst als Säure wirkt.

<sup>3)</sup> S. *Meerwein*, l. c. 119 (1930); A. **484**, 1 (1930).

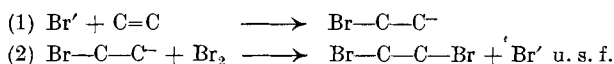
<sup>4)</sup> Siehe *Wallis*, *Fernholz* und *Gephart*, Am. Soc. **59**, 137 (1937); *Ruzicka* und Mitarbeiter, Helv. **20**, 541 (1937). Diese Möglichkeit wird aber durch eine jüngst erschienene Arbeit von *Beynon*, *Heilbron* und *Spring* (Soc. **1937**, 406) ausgeschlossen.

<sup>5)</sup> Soc. **1936**, 907. Vgl. *Bulenandt*, B. **69**, 2776 (1936). Wir haben zeigen können, dass methylalkoholische Salzsäure und Natrium-methylat gleichfalls die beiden verschiedenen Stoffe entstehen lassen. Sie krystallisieren übrigens beide mit 0,5 Mol Methylalkohol, wie das für Cholesterin selbst kürzlich *Kloetzer* (Z. Krist. **95**, 338 (1936); Mediz. Klinik **32**, 1305 (1936)) röntgenographisch festgestellt hat.

<sup>6)</sup> Siehe z. B. *Freudenberg*, Stereochemie, S. 902; *Criegee* und *Stanger*, B. **69**, 2753 (1936).

*Versuch einer Anwendung auf ungesättigte Verbindungen:  
Mechanismus der Halogen-Addition, besonders an Diene.*

1. Im Sinne einer einleuchtenden Überlegung von *Ogg*<sup>1)</sup> kann man die Bromierung eines Äthylens in einem ionisierenden Lösungsmittel als eine Kettenreaktion auffassen, deren eines Glied einen „negativen Mechanismus“ involviert:

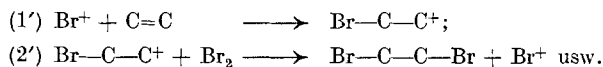


Gleichung (1) unterscheidet sich von der Gleichung für die Substitution einer polaren Bindung durch ein negatives Ion nur insofern, als nicht ein negatives Ion aus dem Zwischenkomplex ausgestossen wird, sondern dass das negativ geladene Atom — hier ein Kohlenstoffatom — im Molekelverband verbleibt. Man kann in der Tat ja der C—C-Doppelbindung eine (schwache) Polarität zuschreiben.

Das erste Bromid-ion, das für den Ablauf des obigen Mechanismus notwendig ist, mag einem Zufall seine Entstehung verdanken (Hydrolyse, Alkoholyse, Acetolyse der Brommolekel oder dgl.); unzweifelhaft spricht für die Stichhaltigkeit der *Ogg*'schen Auffassung aber die gelegentlich berichtete und gewiss noch öfter unbewusst beobachtete Tatsache<sup>2)</sup>, dass Bromadditionen der zur Diskussion stehenden Art durch Zusatz von Bromionen beschleunigt werden.

Der obige Mechanismus bringt noch eine Annahme mit sich, die unterstrichen zu werden verdient, die nämlich, dass ein negatives Carbonium-ion — im Gegensatz zum positiven (siehe oben) — konfiguratив stabil ist. Das entspricht den Beobachtungen von *Adams* und *Wallis*<sup>3)</sup> an der Natriumverbindung des 9-Phenyl-2,3-benz-xanthyls. Diese Annahme macht verständlich, dass cis- und trans-Äthylene verschiedene Halogenadditionsprodukte geben. Wäre nämlich das Zwischenprodukt konfiguratив instabil, so müsste aus den geometrisch isomeren Formen dasselbe Produkt entstehen.

2. Von anderer Seite<sup>4)</sup> ist für den Verlauf der Bromaddition an Äthylene angenommen worden, dass sie eine Kette darstellt, deren Träger positive Bromionen und positive Carboniumionen sind:



<sup>1)</sup> Am. Soc. **57**, 2727 (1935).

<sup>2)</sup> Lit. siehe bei *Ogg*<sup>1)</sup>; vgl. *Berthoud* und *Mosset*, J. chim. phys. **33**, 272 (1936).

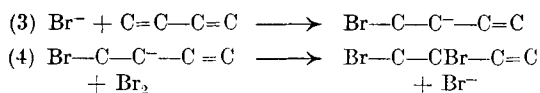
<sup>3)</sup> Am. Soc. **54**, 4753 (1932).

<sup>4)</sup> Chem. Reviews **15**, 225 (1934).

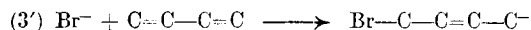


Ein Studium der einschlägigen Literatur<sup>1)</sup> lässt die Überzeugung aufkommen, dass die beiden Annahmen sich nicht ausschliessen, sondern nebeneinander zu Recht bestehen. Es gibt Fälle, in denen die Halogenaddition an Äthylene nach dem negativen, und solche, in denen sie nach dem positiven Mechanismus verläuft. Als diagnostisches Kennzeichen wird man das stereochemische Verhalten der geometrischen Isomeren verwenden können: negativer Mechanismus führt cis-trans-isomere Äthylene in epimere Halogenide über, während der positive Mechanismus entweder nur eine Form des Additionsproduktes oder ein Gemisch beider liefert — was wieder von der konfigurativen Stabilität des positiven Carboniumions in jedem speziellen Falle abhängen wird<sup>2)</sup>.

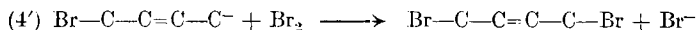
3. Beide angeführten Mechanismen geben auch die Erklärung für ein Phänomen, das bisher mechanisch unverständlich gewesen ist, den Eintritt von Halogen in ein Dien oder gar ein Polyen an den Enden des konjugierten Systems — konnte man sich doch nie verständlich machen, wie das zweite Halogenatom seinen Platz am Ende des konjugierten Systems aufzufinden vermag. Wenn ein Dien entsprechend dem obigen Mechanismus Halogen zu addieren beginnt, so kann wohl nach dem Schema



„1,2-Addition“ stattfinden, wie sie ja tatsächlich auch beobachtet worden ist<sup>3)</sup> — infolge der Polarisierbarkeit der Doppelbindung<sup>4)</sup> aber kann der erste Schritt auch nach



verlaufen, worauf



das „1,4-Additionsprodukt“ liefert.

Der innere Zusammenhang dieser Auffassung mit der oben dargelegten des „negativen Mechanismus“ erhellt am besten aus dem

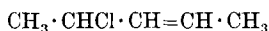
<sup>1)</sup> Robertson und Mitarbeiter, Soc. 1937, 335; vgl. Bartlett und Tarbell, Am. Soc. 58, 466 (1936).

<sup>2)</sup> Dieses Kriterium soll auf den von Bartlett und Tarbell (l. c.) bearbeiteten Fall der Addition von Unterbromigsäure-methylester an Stilben angewandt werden. Kürzlich (Am. Soc. 59, 407 (1937)) berichten dieselben Autoren über die Addition von unterchloriger Säure an Dimethyl-malein- und fumarsäure. Die Entstehung zweier verschiedener Stoffe schliesst bereits die l. c. vertretene Anschauung aus, dass die Additionen ein positives Ion involvieren — wenn man keine zusätzlichen Annahmen machen will.

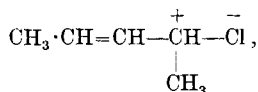
<sup>3)</sup> Chlor: Muskat und Northrup, Am. Soc. 52, 4043 (1930). Brom: Straus, B. 42, 2866 (1909).

<sup>4)</sup> L. E. Sutton, Proc. Roy. Soc. London [A] 133, 668 (1931); Wittig, B. 64, 437 (1931).

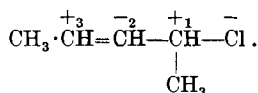
Bericht über folgende, von *R. Hartrott* und mir gemachten Beobachtungen: Wenn man optisch aktives 2-Pentenyl-chlorid



auf Natrium-malonester einwirken lässt, so erhält man optisch inaktiven Pentenyl-malonester, und ebenso ist das Umsetzungsprodukt des Chlorids mit Diphenyl-methyl-natrium racemisch. Nachdem wir wissen, dass gesättigte aktive Halogenide mit den genannten Natriumverbindungen bzw. den zugehörigen negativen Ionen aktive Produkte liefern (siehe S. 601 oben), haben wir zu schliessen, dass die Anwesenheit der zum Halogen  $\beta, \gamma$ -ständigen Doppelbindung die Ursache der eintretenden Racemisation ist: Den negativen Ionen gegenüber verhält sich das Pentenyl-chlorid nicht entsprechend dem Schema



sondern gemäss



Reaktion mit dem negativen Ion tritt nicht am Kohlenstoffatom 1, sondern an 3 ein — wohl weil letzteres weniger sterisch gehindert ist —, und da Kohlenstoffatom 3 nicht asymmetrisch ist, muss ein racemisches Umsetzungsprodukt resultieren. Racemisierung durch Wasserstoffwanderung in einem Allylsystem war schon bekannt<sup>1)</sup>, nicht aber Racemisierung durch „anormale“ Substitution im Allylsystem<sup>2)</sup>.

4. Es gibt schliesslich neben dem positiven und dem negativen Mechanismus noch einen dritten Typ von Halogenaddition an doppelte Bindungen, der gleichfalls eine Kettenreaktion darstellt, aber ungeladene Radikale involviert.

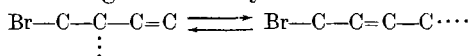


Dieses Schema dürfte die Halogenierung von Äthylenen in der Gasphase richtig wiedergeben, wie sie z. B. im Lichte erfolgt, so dass wir berechtigt sind, Halogenatome als Kettenträger anzu-

<sup>1)</sup> Vgl. Anmerkung 5, S. 592.

<sup>2)</sup> *Kirrmann* und Mitarbeiter, Bl. [4] **47**, 834 (1930); **49**, 194, 1309 (1931); **53**, 253 (1933). *Meisenheimer* und Mitarbeiter, A. **479**, 211 (1930); **501**, 131 (1933).

sehen<sup>1)</sup>. Die nach Gleichung (1'') auftretenden Kohlenstoffradikale sind konfigurativ instabil<sup>2)</sup>; ihr Auftreten macht es verständlich, dass durch Halogenatome die cis-trans-Isomerisation von Äthylenen sensibilisiert werden kann. Die Frage nach dem stereochemischen Verlauf der durch Gleichung (1'') und (2'') dargestellten Reaktion — sie musste ausgehend von cis-trans-Isomeren dieselben Additionsprodukte liefern — ist unseres Wissens experimentell noch nicht behandelt worden. Bezüglich des Verhaltens von Dienen kann gesagt werden, dass wegen des allyltautomeren Gleichgewichts



Addition in 1,2- und 1,4-Stellung stattfinden kann.

5. Alle drei Halogenierungsmechanismen sind verschieden von dem Mechanismus der katalytischen Hydrierung, weil diese zweifellos eine Reaktion des molekularen Wasserstoffs ist<sup>3)</sup>. Stereochemisch ergibt sich daraus, dass katalytisch erregter Wasserstoff stets in cis-Stellung addiert wird und dass er bei Dienen nicht in 1,4-, sondern in 1,2-Stellung eintritt. Beide Forderungen sind, soweit wir sehen, experimentell erfüllt<sup>4)</sup><sup>5)</sup>.

6. Bei Halogenadditionen gibt es die analoge Reaktion (molekulare Anlagerung) nicht<sup>6)</sup>. Das folgt aus der wohl allgemein gültigen Tatsache, dass Halogenaddition an doppelte Bindungen<sup>7)</sup> nicht durch einfache Öffnung einer Bindung und Anlagerung an die frei werdenden Valenzen erfolgt („cis-Reaktion“), sondern von Umlagerung begleitet ist („trans-Addition“<sup>8)</sup>).

Man wird gefühlsmässig auch für dieses zweite überraschende Phänomen der Äthylenchemie eine Erklärung durch den Ionen-

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. *Eyring, Sherman und Kimball*, J. Chem. Physics **1**, 586 (1933); *Willard und Daniels*, Am. Soc. **57**, 2240 (1935); *Booher und Rollefson*, ibid. **56**, 2288 (1934); *Price*, ibid. **58**, 2101 (1936); *Franke und Schumacher*, Z. physikal. Chem. [B] **34**, 181 (1936); *Berthoud und Mosset*, J. chim. phys. **33**, 272 (1936); *Sherman, Quimby und Sutherland*, J. Chem. Physics **4**, 732 (1936); *Müller und Schumacher*, Z. physikal. Ch. [B] **35**, 285; 455 (1937). Die Gewinnung eines Radikals  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-$  aus gasförmigem Äthylen und Chlor scheint kürzlich *G. M. Schwab* (Z. physikal. Ch. [A] **178**, 123 (1936)) gelungen zu sein.

<sup>2)</sup> *Pauling und Wheland*, J. Chem. Physics **1**, 362 (1933).

<sup>3)</sup> *A. und L. Farkas*, Faraday **33**, im Druck (1937).

<sup>4)</sup> Eine Doppelbindung: Bestätigt durch *Ott und Schroeter*, B. **60**, 624 (1927); **61**, 2119 (1928).

<sup>5)</sup> Diene: Bestätigt z. B. durch *Muskat und Knapp*, B. **64**, 779 (1931). Kürzlich fanden allerdings *Dupont und Desreux* (C. r. **203**, 733 (1936)), dass gewisse Diene auch in 1,4-Stellung hydriert werden können.

<sup>6)</sup> Vielleicht gehört aber die 1,2-Bromierung von Butadien in Hexan hierher (*Farmer, Lawrence und Thorpe*, Soc. **1928**, 728).

<sup>7)</sup> Dasselbe gilt für dreifache Bindungen, wo die Bildung von trans-Dihalogenäthylenen die Regel ist.

<sup>8)</sup> *Schlenk und Bergmann*, Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. I, S. 396, 513 (1932).

mechanismus in der auf den vorstehenden Seiten skizzierten Richtung suchen; da sich jedoch aus unseren bisherigen Überlegungen noch keine präzisen Aussagen über dieses Problem gewinnen lassen, soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden<sup>1)</sup>.

7. Nur in zwei Punkten gibt es somit eine Berührung zwischen dem Verhalten eines Äthylens gegenüber Brom und gegenüber Wasserstoff: Reduktion mit naszierendem Wasserstoff<sup>2)</sup> wird dieselben charakteristischen Merkmale aufweisen wie die Bromierung mit Bromatomen; das Zwischenprodukt, durch „half-hydrogenation“<sup>3)</sup> entstanden, wird der Träger einer cis-trans-Umlagerung sein können.

#### *Schlussbemerkung.*

Um Missverständnissen<sup>4)</sup> vorzubeugen, sei nochmals darauf hingewiesen, dass unsere Aussagen sich auf das System „polare Bindung-Ion“ beschränken und keine Erweiterung auf dem Fall der Umsetzung zwischen zwei Molekeln zulassen — man müsste dann erst wissen, welches der räumliche Mechanismus einer solchen Reaktion ist. Wir sind aber der Überzeugung, dass wenn dieser räumliche Mechanismus bekannt sein wird, dann unsere Betrachtungsweise ebenso für die grössere Gruppe der Molekelreaktionen von Bedeutung sein wird, wie sie sich für die Abläufe der Umsetzungen zwischen polaren Bindungen und Ionen als fruchtbar erwiesen hat.

### Experimenteller Teil.

#### *Präparatives*<sup>5)</sup>.

Methyl-butyl-brom-methan: Das in üblicher Weise hergestellte Methyl-butyl-carbinol wurde bei 0° in einem Bombenrohr mit Bromwasserstoffgas gesättigt und nach dem Zuschmelzen 30 Minuten auf 70° erhitzt. Dann wurde erkalten gelassen, etwas Wasser zugesetzt, mit Äther extrahiert und nach dem Waschen mit Soda und Trocknen mit Natriumsulfat destilliert. Sdp. 143—144°. Optisch aktives Carbinol ( $[\alpha]_D = -7,78^\circ$  in Aceton) lieferte auf diese Weise optisch aktives Bromid ( $[\alpha]_D = +20,1^\circ$  in Aceton).

$C_5H_{11}Br$  Ber. Br 53,0 Gef. Br 52,6%

<sup>1)</sup> Auch bei der *Beckmann'schen* Umlagerung wird man sich des Eindrucks nicht erwehren können, dass der trans-Tausch von Substituenten, wie er heute wohl sicher gestellt ist, auf ähnliche Ursachen zurückzuführen ist, besonders nachdem wir durch die Arbeiten von *Chapman* (Soc. 1933, 806; 1934, 1550; 1935, 1223; 1936, 448) wissen, dass die eigentliche Reaktion bei der genannten Umlagerung mit einer Ionisierung (oder „incipient ionisation“) einhergeht. Aber auch im Fall der *Beckmann'schen* Umlagerung kommt man über unbegründete Vermutungen bezüglich des feineren Mechanismus noch nicht heraus. Vgl. *Mills*, Chemistry and Industry 10, 755 (1932); *Kenner*, Nature 130, 309 (1932).

<sup>2)</sup> Natrium verhält sich dem naszierenden Wasserstoff naturgemäss analog. Vgl. neuerdings *Ziegler*, A. 528, 101 (1937).

<sup>3)</sup> *Polanyi*, Nature 135, 19 u. zw. 25 (1935).

<sup>4)</sup> *Bailar* und Mitarbeiter, Am. Soc. 58, 2226 (1936), und *E. Bergmann*, Am. Soc. 59, 423 (1937).

<sup>5)</sup> Vgl. auch unsere früheren Mitteilungen.

(+)-Chlorbernsteinsäure-methylester<sup>1)</sup>: Die Herstellung erfolgte in quantitativer Ausbeute aus käuflicher aktiver Chlorbernsteinsäure und Diazomethan. Sdp. <sub>24 mm</sub> 115°.

Drehung:  $[\alpha]_D = -35,5^{\circ}$  (in Aceton).

(-)-Brombernsteinsäure-methylester wurde in Anlehnung an *Holmberg*<sup>2)</sup>, ausgehend von Asparaginsäure, dargestellt. Sdp. <sub>2,5 mm</sub> 87°.

Drehung:  $[\alpha]_D = -58,5^{\circ}$  (in Aceton).

Das Lithiumbromid für die Racemisierungsversuche wurde durch dreistündiges Erhitzen von käuflichem, wasserhaltigem Bromid in einem Bromwasserstoffstrom bei 170—180° und einem Druck von 2—3 mm Quecksilber gewonnen. Nach dem Abkühlen wurde der überschüssige Bromwasserstoff durch einen trockenen Luftstrom verdrängt und das Salz in ein geeignetes Schliffgefäß abgefüllt. Hinter dem Reaktionsgefäß befand sich ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr, das den Eintritt von Bromwasserstoff in die Hochvakuumpumpe verhinderte. Analog verlief die Darstellung von Lithiumchlorid.

Phenyl-methyl-chlor-methan (4 g;  $[\alpha]_D = +20,0^{\circ}$ ) wurde zu dem aus 9,7 g Malonester und 1,4 g Natrium in 50 cm<sup>3</sup> Benzol dargestellten Natrium-malonester zugefügt und das Ganze 20 Stunden gekocht. Dann wurde in ein Gemisch von Eis und verdünnter Schwefelsäure eingegossen und die Benzolschicht nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat destilliert.  $\alpha$ -Phenäthyl-malonester<sup>3)</sup> siedete bei 138° unter 1,5 mm Druck. Ausbeute 4 g.

Drehung: 0,1190 g, mit Aceton zu 2 cm<sup>3</sup> aufgefüllt; d = 1 dm;  $\alpha_D = -0,39^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D = -6,55^{\circ}$ .

Verseifung: 3,8 g Ester wurden mit alkoholischer Kalilauge (3,3 g KOH in 30 cm<sup>3</sup> Alkohol) 1 Stunde gekocht. Dann wurde der Alkohol verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die alkalische Lösung — nach der Entfernung etwaiger neutraler Verunreinigungen durch Ausschütten mit Äther — angesäuert und wiederholt mit Äther extrahiert. ( $\alpha$ -Phenäthyl)-malonsäure krystallisierte nach dem Abdampfen des Äthers beim Anreiben mit Toluol und wurde auch aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert. Smp. 142—143°; Ausbeute: 2 g.

Drehung: 0,1486 g, mit Aceton zu 5 cm<sup>3</sup> aufgefüllt; l = 1 dm;  $\alpha_D = -0,13^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D = -4,37^{\circ}$ .

$C_{11}H_{12}O_4$	Ber. C 63,5	H 5,8%
	Gef. „ 63,0; 63,3	„ 5,8; 5,8%

$\beta$ -Phenylbuttersäure: 1,7 g der vorstehend beschriebenen aktiven Malonsäure wurden durch Erhitzen auf 160—170° hälftig decarboxyliert. Das Produkt wurde im Vakuum destilliert. Sdp. <sub>2 mm</sub> 140—141°.

Drehung: 0,1830 g, mit Aceton zu 5 cm<sup>3</sup> aufgefüllt; l = 1 dm;  $\alpha_D = -0,18^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D = -4,92^{\circ}$ .

$C_{10}H_{12}O_2$	Ber. C 73,2	H 7,3%
	Gef. „ 73,1	„ 7,7%

Phenyl-methyl-chlor-methan (4 g;  $[\alpha]_D = -35,8^{\circ}$ ) und Silberacetat (15 g; dreifache Menge der Theorie) wurden gemischt, wobei unter spontaner Wärmeentwicklung Reaktion eintrat. Diese wurde durch 4-stündiges Erwärmen des Gemisches auf 50—55° zu Ende geführt und danach der gebildete Essigsäure-ester des Phenyl-methyl-carbinols mit Äther extrahiert. Nach dem Waschen mit Bicarbonat — zur Entfernung von gebildeter freier Essigsäure — und Trocknen mit Natriumsulfat wurde destilliert. Sdp. <sub>23 mm</sub> 104—105°; Ausbeute 3,4 g.

<sup>1)</sup> Vgl. *Beilstein*, Bd. II, S. 618/9.

<sup>2)</sup> B. 60, 2198 (1927); 59, 129 (1926) [Äthylester].

<sup>3)</sup> E. Fischer und Schmitz, B. 39, 353, 2208 (1906); Köhler, Am. 34, 145 (1905).

Der von den ersteren Autoren angegebene Siedepunkt des  $\alpha$ -Phenäthyl-malonesters ist zweifellos zu hoch.

Drehung: 0,0870 g; mit Aceton zu 2 cm<sup>3</sup> aufgefüllt; l = 1 dm;  $\alpha_D = + 0,28^\circ$ ;  
 $[\alpha]_D = + 6,44^\circ$ .

C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 73,2	H 7,3%
	Gef. „ 72,7	„ 7,6%

Phenyl-methyl-chlormethan (3,3 g;  $[\alpha]_D = -28,2^\circ$ ) wurde mit wasserfreiem Natriumacetat (5,8 g; 3 Mol.) 10 Stunden auf 100° erhitzt. Dann wurde die Masse mit Äther extrahiert und dieser nach dem Waschen mit Natriumbicarbonat und Trocknen abgedampft. Der Rückstand bestand im wesentlichen aus unverändertem Chlormethan; nur 0,3 g des erwarteten Essigsäure-esters wurden isoliert und durch Analyse identifiziert.

Drehung: 0,0850 g, mit Aceton zu 2 cm<sup>3</sup> aufgefüllt; l = 1 dm;  $\alpha_D = + 0,40^\circ$ ;  
 $[\alpha]_D = + 9,41^\circ$ .

Phenyl-methyl-chlor-methan (4 g;  $[\alpha]_D = + 21,6^\circ$ ) wurde zu einer aus 2,8 g Natrium und 40 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol bereiteten Lösung von Natriumäthylat gefügt und das Gemisch 40 Stunden bei 37° gehalten. Dann wurde in 600 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen, angesäuert und ausgeäthert. Aus dem Äther wurden 3,3 g Phenyl-methyl-carbinol-äthyläther, Sdp.<sub>23 mm</sub> 74—76°, erhalten.

Drehung: 0,0540 g, mit Aceton zu 2 cm<sup>3</sup> aufgefüllt; l = 1 dm;  $\alpha_D = - 0,68^\circ$ ;  
 $[\alpha]_D = - 25,2^\circ$ .

C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	Ber. C 80,0	H 9,3%
	Gef. „ 79,5	„ 8,7%

Phenyl-methyl-chlor-methan und Diphenyl-methyl-natrium: Zu einer aus 5 g Benzhydrol-methyläther in der üblichen Weise<sup>1)</sup> hergestellten Lösung von Diphenyl-methyl-natrium wurden 3,5 g Phenyl-methyl-chlor-methan (Sdp.<sub>28 mm</sub> 90—91°;  $[\alpha]_D = + 19,5^\circ$  [in Aceton]) zugefügt, die lebhaft reagierten und Entfärbung der braun-roten alkalioorganischen Lösung bewirkten. Die ätherische Flüssigkeit wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisierte beim Stehen; er wurde mit eiskaltem Methylalkohol angerieben, abfiltriert und aus Methylalkohol umkristallisiert. Wohlausgebildete Prismen vom Smp. 76—77°.

Drehung der acetonischen Lösung (c = 14,84) im 1 dm-Rohr: + 0,99°;  
 $[\alpha]_D = + 6,67^\circ$  <sup>2)</sup>.

2-Chlor-penten-(3), CH<sub>3</sub>·CHCl·CH=CH·CH<sub>3</sub>. Penten-(3)-ol-(2) wurde nach *Kyriakides*<sup>3)</sup> aus Crotonaldehyd und Methylmagnesiumbromid in 60—70% Ausbeute (Sdp.<sub>154 mm</sub> 79—82°; Sdp.<sub>760 mm</sub> 119—122°) dargestellt und mittels Phosphortrichlorids in Pyridin nach *Reif*<sup>4)</sup> und *Levene*<sup>5)</sup> in das Chlorid übergeführt (Sdp.<sub>150 mm</sub> 57—58°; Ausbeute 30—40%). Das optisch aktive Carbinol gewannen wir über das Brucin-salz des zugehörigen sauren Phthalsäure-esters (Smp. 90°) nach *Levene*<sup>6)</sup>. Das linksdrehende Salz (175 g aus 165 g Pentenol) wurde kristallisiert erhalten, das rechtsdrehende als Harz beim Abdampfen der Aceton-Mutterlaugen des ersteren. Der Schmelzpunkt des linksdrehenden Brucinsalzes ( $[\alpha]_D = -12,1^\circ$ ) wurde zu 165° beobachtet.

C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 68,8	H 6,4%
	Gef. „ 68,6	„ 6,6%

Die Präparate, mit denen wir die beschriebenen Versuche ausführten, hatten folgende optische Konstanten:

<sup>1)</sup> *Ziegler* und *Thielmann*, B. **56**, 1740, 2453 (1923); *Schlenk* und *Bergmann*, A. **464**, 18 (1928).

<sup>2)</sup> Racemform: Siehe *Bergmann*, Soc. **1936**, 412.

<sup>3)</sup> Am. Soc. **36**, 661 (1914). Vgl. *Grignard*, C. **1901**, II, 622.

<sup>4)</sup> B. **41**, 2739 (1908).

<sup>5)</sup> J. Biol. Chem. **81**, 706 (1928).

<sup>6)</sup> J. Biol. Chem. **79**, 486 (1928) und **81**, 706 (1928).

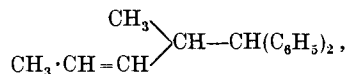
(+)-Pentenol (aus dem nicht krystallisierten Brucinsalz,  $[\alpha]_D = +1,0^\circ$  (in Alkohol);  
daraus

(+)-2-Chlor-penten-(3),  $[\alpha]_D = +3,0^\circ$  (in Äther).

(-)-Pentenol,  $[\alpha]_D = -3,1^\circ$ ; daraus

(-)-2-Chlorpenten-(3),  $[\alpha]_D = -5,4^\circ$  (in Äther).

(-)-2-Chlorpenten-(3) (1 g) wurde zu der aus 2 g Benzhydrol-methyläther hergestellten Lösung von Diphenylmethylnatrium gegeben; es reagierte unter Wärmeentwicklung. Aufarbeitung in der oben beschriebenen Weise lieferte 2 g 2-Benzhydryl-penten-(3)

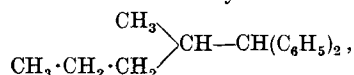


das unter 20 mm Druck bei  $174^\circ$  siedete<sup>1)</sup> und weder in ätherischer noch in alkoholischer Lösung optische Aktivität zeigte. Die Analyse bewies, dass die reine Verbindung vorlag.

0,1808; 0,1231 g Subst. gaben 0,6054; 0,4124 g  $\text{CO}_2$  und 0,1396; 0,0945 g  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}$	Ber. C 91,5	H 8,5%
	Gef. „ 91,3; 91,4	„ 8,6; 8,6%

Um auszuschalten, dass etwa die Drehung des Kohlenwasserstoffs nur zufällig für die D-Linie Null sei, wurde auch sein Dihydroderivat

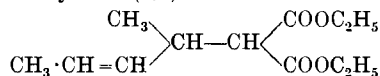


das 2-Benzhydryl-pentan, dargestellt, aber gleichfalls als optisch inaktiv gefunden: 1,5 g des ungesättigten Kohlenwasserstoffs wurden in 20  $\text{cm}^3$  Alkohol bei Gegenwart von 0,1 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator in der Schüttelente mit Wasserstoff behandelt, von dem die theoretische Menge (154  $\text{cm}^3$ ,  $24^\circ$ , 764 mm) glatt absorbiert wurde. Das Reaktionsprodukt zeigte Sdp.  $_{14 \text{ mm}}$  160—162° und erwies sich durch diesen Siedepunkt als identisch mit dem von *Bergmann* und *Hartrott*<sup>2)</sup> auf anderem Wege hergestellten 2-Benz-hydryl-pentan, sowie mit dem Produkt, das durch Umsetzung von racemischem 2-Chlorpenten-(3) mit Diphenyl-methyl-natrium und anschließende Hydrierung dargestellt wurde. Das so erhaltene 2-Benzhydryl-penten-(3) zeigte Sdp.  $_{14 \text{ mm}}$  153—154°, das entsprechende 2-Benzhydryl-pentan Sdp.  $_{14 \text{ mm}}$  160—161°; letzteres wurde noch durch eine Analyse identifiziert.

0,1473 g Subst. gaben 0,4889 g  $\text{CO}_2$  und 0,1228 g  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}$	Ber. C 90,8	H 9,2%
	Gef. „ 90,5	„ 9,3%

(+)-2-Chlorpenten-(3) und Natrium-malonester. Zu einer aus 0,33 g Natrium und 2,3 g Malonester hergestellten alkoholischen Lösung von Natrium-malonester wurden 1,5 g 2-Chlorpenten ( $[\alpha]_D = +2,5^\circ$ ; in Alkohol) gefügt. Die einsetzende Reaktion wurde durch einstündiges Erhitzen am Wasserbad oder dreitägiges Stehenlassen bei Zimmertemperatur zu Ende geführt<sup>3)</sup>; die Aufarbeitung ergab racemischen 2-Methyl-penten-(3)-dicarbonsäure-diäthylester-(1,1)



Sdp.  $_{130^\circ}$  bei 20 mm.

0,1807; 0,1128 g Subst. gaben 0,4184; 0,2603 g  $\text{CO}_2$  und 0,1453; 0,0894-g  $\text{H}_2\text{O}$

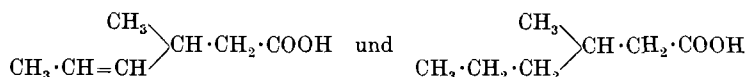
$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$	Ber. C 63,2	H 8,8%
	Gef. „ 63,2; 62,9	„ 9,0; 8,9%

<sup>1)</sup> Der Destillationsrückstand bestand aus sym. Tetraphenyl-äthan (0,2 g).

<sup>2)</sup> Soc. 1935, 1218.

<sup>3)</sup> Auch ein Versuch mit alkoholfreiem Natrium-malonester zeitigte dasselbe Ergebnis.

Auch die aus dem obigen Malonesterderivat hergestellten Monocarbonsäuren, 3-Methyl-4-hexen-säure und  $\beta$ -Methyl-capronsäure



erwiesen sich als optisch inaktiv. Zu ihrer Gewinnung wurden 4 g Malonesterderivat mit 30 cm<sup>3</sup> 10-proz. methylalkoholischer Kalilauge 4 Stunden gekocht; der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand angesäuert, mit Äther aufgenommen, bei 150° decarboxyliert und sodann einer Vakuumdestillation unterworfen. Die 3-Methyl-4-hexen-1-säure war ein unangenehm riechendes, dickes Öl vom Sdp. 109—110° bei 15 mm<sup>1)</sup>. Ausbeute: 1 g.

0,1409 g Subst. gaben 0,3379 g CO<sub>2</sub> und 0,1184 g H<sub>2</sub>O

C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 65,6	H 9,4%
	Gef. „ 65,4	„ 9,4%

Die Hydrierung (1 g), die wieder in Alkohol (10 cm<sup>3</sup>) in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat (0,1 g) ausgeführt wurde, verlief glatt. Nach Absorption der berechneten Menge Wasserstoff (187 cm<sup>3</sup>; 20°, 763 mm) konnte  $\beta$ -Methyl-capronsäure<sup>2)</sup> in quantitativer Ausbeute isoliert werden; Sdp.<sub>15 mm</sub> 116°.

0,0853; 0,0943 g Subst. gaben 0,2015; 0,2225 g CO<sub>2</sub> und 0,0836; 0,0934 g H<sub>2</sub>O

C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 64,6	H 10,8%
	Gef. „ 64,4; 64,3	„ 11,0; 11,1%

Dieselben Stoffe wurden erhalten, wenn die Synthese mit racemischem 2-Chlorpenten-(3) ausgeführt wurde. Aus 7,6 g Malonester wurden 9 g Pentenyl-malonester (Sdp.<sub>15 mm</sub> 122,5°), 1,5 g 3-Methyl-4-hexen-1-säure (Sdp.<sub>15 mm</sub> 109—111°; Sdp.<sub>760 mm</sub> 209°) und 1,5 g  $\beta$ -Methylcapronsäure (Sdp.<sub>22 mm</sub> 118—119°) isoliert.

Verätherung von Phenylmethylcarbinol: 1,375 g Carbinol ( $[\alpha]_D = 29,0^\circ$  in Aceton) wurden in 20 cm<sup>3</sup> Toluol mit 0,5 g metallischem Kalium gelinde erwärmt. Als fast alles Metall verschwunden war, wurden 5 cm<sup>3</sup> und nach einstündigem Kochen im Ölbad nochmals 5 cm<sup>3</sup> Methyljodid zugefügt. Nach weiterem zweistündigem Kochen wurde in Wasser gegossen, die Toluolschicht abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet und der Destillation im Vakuum unterworfen. Die Ausbeute an dem farblosen, wohlriechenden Phenyl-methyl-carbinol-methyläther, der unter 25 mm Druck scharf zwischen 86 und 87° siedete, leidet darunter, dass der Äther mit Toluoldämpfen merklich flüchtig ist.

Drehung: 0,1984 g Substanz, mit Aceton zu 5 cm<sup>3</sup> aufgefüllt,  $l = 1$  dm;  $\alpha_D = -3,03^\circ$ ;  $[\alpha]_D = -76,3^\circ$ .

### Messungen.

Die Racemisationsreaktionen wurden nach der früher<sup>3)</sup> von uns angegebenen Methode verfolgt, die Substitutionen nach der von Conant und Mitarbeitern<sup>4)</sup> ausgearbeiteten Methodik. Im folgenden sind aus unserem Versuchsmaterial aus Gründen der Raumerparnis nur einige Zahlentabellen wiedergegeben.

<sup>1)</sup> Pechmann, B. **33**, 3340 (1900).

<sup>2)</sup> Ciamician und Silber, B. **41**, 1077 (1908).

<sup>3)</sup> l. c.

<sup>4)</sup> Am. Soc. **46**, 232 (1924); **47**, 476, 488 (1925).



a) Racemisation von Methyl-butyl-brom-methan mit Lithiumbromid  
in absolutem Alkohol.

1. 0,242 Mol/ltr Methyl-butyl-brom-methan,  
0,30 Mol/ltr Lithiumbromid,  
t = 49,6°.

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	k <sub>1</sub>
0	+ 0,75	—
54	65	0,000576
132	51	633
212	39	670
320	29	633
387	23	663
467	18	663
Mittel:		0,000641
Mittel aus 4 gleichen Versuchen:		0,000654

2. 0,252 Mol/ltr Methyl-butyl-brom-methan,  
0,30 Mol/ltr Lithiumbromid,  
t = 41,6°.

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	k <sub>1</sub>
0	+ 0,83	—
102	73	0,000271
216	64	0,000261
376	50	0,000285
506	40	0,000313
569	37	0,000289
681	33	0,000293
837	26	0,000300
1049	21	0,000285
Mittel:		0,000287
Mittel aus 2 gleichen Versuchen:		0,000291

3. 0,251 Mol/ltr Methyl-butyl-brom-methan,  
0,23 Mol/ltr Lithiumbromid,  
t = 49,6°.

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	k <sub>1</sub>
0	+ 0,78	—
56	69	0,000474
126	57	0,000539
221	44	0,000561
315	35	0,000552
383	31	0,000522
461	28	0,000483
602	18	0,000528
Mittel:		0,000522
Mittel aus 3 gleichen Versuchen:		0,000535

4. 0,246 Mol/ltr Methyl-butyl-brom-methan,  
0,23 Mol/ltr Lithiumbromid,  
t = 41,6°.

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	k <sub>1</sub>
0	+ 0,76	—
99	68	0,000241
180	64	0,000207
318	54	0,000223
424	47	0,000245
550	41	0,000243
635	39	0,000228
790	34	0,000220
950	29	0,000220
1063	23	0,000243
Mittel:		0,000231
Mittel aus 2 gleichen Versuchen:		0,000232

b) Racemisation von Chlor-bernsteinsäure-dimethylester mit Lithiumchlorid in absolutem Aceton.

1. 0,179 Mol/ltr Ester,  
0,0966 Mol/ltr Lithiumchlorid,  
t = 50,0°.

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	k <sub>1</sub>
0	-1,03	—
332	-0,87	0,000110
590	76	115
913	67	102
1270	55	107
1596	44	115
2170	34	111
2705	26	110
2900	23	112
3154	20	113
3396	18	111
3751	15	111
Mittel:		0,000111
Mittel aus 2 gleichen		
Versuchen:		0,000109

2. 0,179 Mol/ltr Ester,  
0,0966 Mol/ltr Lithiumchlorid,  
t = 42,0°.

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	k <sub>1</sub>
0	-1,08	—
1025	-0,83	0,0000558
1305	79	520
1615	71	563
2020	64	561
2580	57	537
2860	50	563
3090	49	554
3485	44	559
3970	42	517
Mittel:		0,0000550
Mittel aus 2 gleichen		
Versuchen:		0,0000539

3. 0,165 Mol/ltr Ester,  
0,0483 Mol/ltr Lithiumchlorid,  
t = 50,0°.

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	k <sub>1</sub>
0	-0,94	—
277	85	0,0000759
513	79	737
736	73	745
1315	58	746
1580	52	813
1842	48	791
2190	43	776
2905	32	804
3325	28	784
3600	26	774
4355	21	748
Mittel:		0,0000774
Mittel aus 2 gleichen		
Versuchen:		0,0000772

4. 0,181 Mol/ltr Ester,  
0,0483 Mol/ltr Lithiumchlorid,  
t = 42,0°.

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	k <sub>1</sub>
0	-1,10	—
582	-1,00	0,0000354
1250	-0,90	359
1410	88	343
2580	72	356
2955	65	385
3410	60	385
4065	56	374
4545	52	359
4848	48	389
5600	44	357
5940	42	330
Mittel:		0,0000365
Mittel aus 2 gleichen		
Versuchen:		0,0000365

c) Racemisation von Brom-bernsteinsäure-dimethylester mit Lithiumbromid in absolutem Aceton.

0,166 Mol/ltr Ester,  
0,230 Mol/ltr Lithiumbromid,  
 $t = 0,1^\circ$ .

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	$k_1$
0	-1,68	—
4,5	1,58	0,00279
27,5	1,39	298
53,5	1,18	286
797	1,00	285
105	0,84	287
136	0,68	289
178	0,51	290
224	0,36	298
266	0,28	292
307	0,22	287
Mittel:		0,00289
Mittel aus 2 gleichen Versuchen: 0,00292		

2. 0,152 Mol/ltr Ester,  
0,230 Mol/ltr Lithiumbromid,  
 $t = 23,8^\circ$ .

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	$k_1$
0	-1,18	—
1,17	1,07	0,0364
2,25	+0,97	377
3,5	0,86	392
4,5	0,79	387
5,75	0,71	384
6,75	0,65	384
7,66	0,61	374
9	0,54	377
10,3	0,48	379
11,6	0,42	386
13,2	0,38	373
14,7	0,33	376
16,2	0,29	376
17,5	0,26	375
18,5	0,24	374
20	0,21	374
21,8	0,17	370
23,3	0,14	397
Mittel:		0,0379
$k_2$ aus gleichem Ver- such bei $23,9^\circ$ : 0,0392		

d) Beeinflussung der Racemisation von Methyl-butyl-jod-methan mit Natriumjodid durch andere Solventien.

1. 0,203 Mol/ltr Jodmethan,  
0,190 Mol/ltr NaJ. Aceton,  
 $t = 33,95^\circ$ .

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	$k_1$
0	-0,78	—
4,5	66	0,00804
6,5	61	843
10	54	804
13	47	850
14,5	43	904
24,5	31	804
25,5	28	877
28	26	863
30	23	882
30	21	869
36	18	882
39	17	848
Mittel:		0,00852
Mittel aus 2 gleichen Versuchen: 0,00865		

2. 0,195 Mol/ltr Jodmethan,  
0,190 Mol/ltr NaJ. Aceton,  
 $t = 27,0^\circ$ .

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	$k_1$
0	-0,91	—
5,5	80	0,00506
10	74	445
12	70	474
14,5	48	435
18,5	62	450
22	57	460
27,5	53	426
31,5	47	454
35	44	450
41	40	435
47	35	471
51	32	443
57	29	435
62	26	435
70	23	426
76	20	433
Mittel:		0,00443
Mittel aus 2 gleichen Versuchen: 0,00435		

3. 0,192 Mol/ltr Jodmethan,  
0,190 Mol/ltr NaJ. Aceton,  
+ 10% Benzol,  
t = 34°.

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	k <sub>1</sub>
0	-0,80	—
6	64	0,00778
9	60	717
11	52	835
13,5	49	787
16	45	769
18,5	42	756
21	36	817
25	32	804
29	28	793
32	25	776
40	19	761
46	15	789
Mittel: 0,00787		
Mittel aus 3 gleichen Versuchen: 0,00810		

4. 0,187 Mol/ltr Jodmethan,  
0,190 Mol/ltr NaJ. Aceton,  
+ 10% Benzol,  
t = 27°.

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	k <sub>1</sub>
0	-0,94	—
5,7	85	0,00382
7,5	82	393
11,5	77	374
16	71	380
21	66	365
26	61	385
30	54	400
38	49	371
43	43	393
56	31	421
66	27	408
75	23	404
83	20	404
90	17	408
Mittel: 0,00391		
Mittel aus 2 gleichen Versuchen: 0,00402		

5. 0,199 Mol/ltr Jodmethan,  
0,190 Mol/ltr NaJ. Aceton,  
+ 10% Nitrobenzol,  
t = 33,95°.

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	k <sub>1</sub>
0	-0,87	—
7,5	67	0,00754
9,7	61	802
14	52	821
18	46	767
21,5	42	735
24	39	724
30	31	745
34	26	769
37	24	765
44	18	767
45	17	787
47	15	811
Mittel: 0,00769		
Mittel aus 2 gleichen Versuchen: 0,00756		

6. 0,195 Mol/ltr Jodmethan,  
0,190 Mol/ltr NaJ. Aceton,  
+ 10% Nitrobenzol,  
t = 27,0°.

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	k <sub>1</sub>
0	-0,86	—
6	78	0,00350
9,5	72	404
12	69	398
15,5	65	391
22,5	58	380
27,5	53	363
35	47	374
41,5	42	358
48,5	39	348
55	33	369
62	29	374
70	25	383
76	23	376
82	20	380
90	17	389
102	14	383
Mittel: 0,00378		
Mittel aus 2 gleichen Versuchen: 0,00376		

7. 0,199 Mol/ltr Jodmethan,  
0,190 Mol/ltr NaJ. Aceton,  
+ 10% CCl<sub>4</sub>,  
t = 33,95°.

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	k <sub>1</sub>
0	-0,80	—
3	71	0,00700
7	63	741
9	60	693
11,5	53	776
15	49	708
16	47	721
19	43	708
21,5	37	804
27	31	760
30	29	717
35	23	795
40	20	752
48	17	700
Mittel: 0,00735		
Mittel aus 2 gleichen		
Versuchen: 0,00743		

8. 0,199 Mol/ltr Jodmethan,  
0,190 Mol/ltr NaJ. Aceton,  
+ 10% Äther,  
t = 33,95°.

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	k <sub>1</sub>
0	-0,78	—
3,7	69	0,00635
4,7	65	687
6,7	62	641
10	57	680
11,2	55	633
12,7	53	659
15	40	687
19	42	717
22	36	761
26	31	745
31	26	769
36	22	763
43	17	765
49	15	728
58	11	732
Mittel: 0,00706		
Mittel aus 2 gleichen		
Versuchen: 0,00702		

9. 0,192 Mol/ltr Jodmethan,  
0,190 Mol/ltr NaJ. Aceton,  
+ 10% Äther,  
t = 27,0°.

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	k <sub>1</sub>
0	-0,76	—
14	58	0,00417
17,5	33	445
21	50	432
27	46	402
34	40	408
40	36	404
47	30	424
53	27	424
60	23	428
68	20	426
77	18	404
84	15	417
Mittel: 0,00422		
Mittel aus 2 gleichen		
Versuchen: 0,00419		

10. 0,193 Mol/ltr Jodmethan,  
0,190 Mol/ltr NaJ. Aceton,  
+ 10% Nitromethan,  
t = 34°.

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	k <sub>1</sub>
0	-0,89	—
5,2	76	0,00659
7,2	72	570
10	67	576
13,5	63	680
16,5	53	554
20	50	624
24	48	556
28	43	563
33	36	604
36	33	585
42	30	561
51	24	556
56	20	578
67	14	600
Mittel: 0,00589		
Mittel aus 2 gleichen		
Versuchen: 0,00585		

11. 0,195 Mol/ltr Jodmethan,  
0,190 Mol/ltr NaJ. Aceton,  
+ 10% Chloroform,  
t = 34°.

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	k <sub>1</sub>
0	-0,75	—
12	58	0,00476
16	52	495
19	48	509
22	44	524
28	38	526
32	35	524
36	31	532
43	26	515
50	22	513
58	19	513
63	17	511
Mittel: 0,00513		
Mittel aus 2 gleichen		
Versuchen: 0,00495		

12. 0,190 Mol/ltr Jodmethan,  
0,190 Mol/ltr NaJ. Aceton,  
+ 10% Chloroform,  
t = 27°.

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	k <sub>1</sub>
0	-0,90	—
7	84	0,00211
11,5	80	179
18,5	75	215
24	70	226
32	65	204
38	61	221
43	57	226
50	53	230
55	50	232
62	47	226
69	44	217
75	42	219
81	39	224
88	37	217
94	35	212
101	32	221
112	28	226
119	25	232
125	24	228
136	22	224
146	20	224
159	16	232
172	14	235
Mittel: 0,00219		
Mittel aus 2 gleichen		
Versuchen: 0,00221		

13. 0,192 Mol/ltr Jodmethan,  
0,190 Mol/ltr NaJ. Aceton,  
+ 3% Eisessig,  
t = 34°.

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	k <sub>1</sub>
0	-0,75	—
4,5	68	0,00471
8,5	63	443
11,2	59	465
14	55	471
19	50	463
24,5	44	471
29	39	489
33	35	500
40	31	471
49	24	504
56	17	569
Mittel: 0,00482		
Mittel aus 2 gleichen		
Versuchen: 0,00495		

14. 0,182 Mol/ltr Jodmethan,  
0,190 Mol/ltr NaJ. Aceton,  
+ 3% Butanol,  
t = 34,0°.

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	k <sub>1</sub>
0	-0,70	—
7,7	56	0,00628
12	50	609
14	47	617
18	41	643
19	40	639
24	34	652
25	33	652
29	30	633
34	26	617
41	20	656
47	16	680
Mittel: 0,00637		
Mittel aus 2 gleichen		
Versuchen: 0,00628		

15. 0,187 Mol/ltr Jodmethan,  
0,190 Mol/ltr NaJ. Aceton,  
+ 3% Methanol,  
t = 34,0°.

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	k <sub>1</sub>
0	-0,76	—
7,6	66	0,00409
10,5	62	419
13,3	58	439
17	53	426
20	49	474
29	44	409
36	38	417
40	35	415
47	30	428
56	24	437
69	19	435
82	15	428
96	12	419
Mittel: 0,00426		
Mittel aus 2 gleichen Versuchen: 0,00430		

16. 0,186 Mol/ltr Jodmethan,  
0,190 Mol/ltr NaJ. Aceton,  
+ 3% Wasser,  
t = 34,0°.

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	k <sub>1</sub>
0	-0,95	—
5	89	0,00280
8	85	300
15	78	285
19	74	285
24	69	289
31	63	287
38	57	291
45	51	287
52	46	302
62	40	300
73	34	304
85	29	300
97	24	306
110	21	300
127	16	304
140	14	300
Mittel: 0,00293		

17. 0,187 Mol/ltr Jodmethan,  
0,190 Mol/ltr NaJ. Aceton,  
+ 3% Wasser,  
t = 27,0°.

Zeit in Min.	Abgelesene Drehung	k <sub>1</sub>
0	-1,05	—
18	0,94	0,00140
36	85	128
54	77	125
74	69	123
102	57	130
136	48	125
166	41	123
198	33	128
235	26	130
277	18	144
305	17	130
Mittel: 0,00130		
Mittel aus 2 gleichen Versuchen: 0,00130		

*Substitutionsreaktionen.*

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass Proben der Reaktionslösungen in dickwandigen Reagenzgläsern eingeschmolzen und auf die angegebenen Temperaturen erwärmt wurden (a Anfangskonzentration der anorganischen, b der organischen Komponente in Mol/liter). Nach t min wurde eine Röhre geöffnet, der Inhalt in Eiswasser gegossen und das verbleibende anorganische Jodid titrimetrisch bestimmt (x = Umgesetzte Menge anorganisches Jodid in Mol/Liter).

a) Methyl-butyl-brom-methan,  
+ NaJ in Aceton,  
Temp. 50,0°.

a	b	t	x	k <sub>2</sub>
0,138	0,0863	242	0,0220	0,000452
0,138	823	276	211	443
0,138	863	393	308	499
0,138	874	461	323	452
0,138	863	494	348	481
0,138	863	699	395	424
0,138	823	833	392	376
Mittel:				0,000457

b) Methyl-butyl-chlor-methan,  
+ NaJ in Aceton,  
Temp. 116,0°.

a	b	t	x	k <sub>2</sub>
0,132	0,0727	300	0,0240	0,000484
0,132	703	315	219	426
0,132	703	339	242	455
0,132	703	360	245	436
0,132	727	361	233	390
0,132	703	383	266	459
0,132	727	400	308	520
0,132	727	438	312	483
0,132	727	438	312	483
Mittel:				0,000469

c) Brom-bernsteinsäure-dimethylester,  
+ NaJ in Aceton,  
Temp. 0,6°.

a	b	t	x	k <sub>2</sub>
0,1515	0,0780	49	0,0259	0,00230
1477	773	83	355	253
1477	819	110	418	230
1477	773	127	426	264
1477	869	69	353	259
1477	869	107	442	244
1477	869	159	414	213
1477	869	223	591	203
1477	869	264	668	235
1477	869	170	560	235
1477	869	233	641	281
1477	869	287	679	228
1477	869	326	703	221
Mittel:				0,00238

d) Chlor-bernsteinsäure-dimethylester,  
+ NaJ in Aceton,  
Temp. 50,0°.

a	b	t	x	k <sub>2</sub>
0,131	0,0879	140	0,0158	0,000499
0,142	879	230	269	541
0,131	879	273	276	518
0,142	879	320	319	491
0,131	879	322	291	469
0,131	879	322	294	476
0,131	879	400	330	375
0,131	879	400	330	375
0,142	879	424	362	479
0,142	879	486	380	420
Mittel:				0,000464

The Daniel Sieff Research Institute, Rehovoth, Palästina.