

Über die Molekülverbindungen der Phenole

VIII.¹ Die Lokalisierung des Restvalenzkraftfeldes

Von

G. Weißenberger, F. Schuster und R. Henke

Aus dem II. chemischen Institut der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1925)

Das Verhalten der verschiedenen, von uns aufgefundenen Molekülverbindungen der Phenole und ihrer Abkömmlinge führt zur Annahme, daß der Ort, an welchem die Nebenvalenzkräfte zur Wirkung gelangen, nicht immer derselbe ist. Man muß vielmehr vermuten, daß drei verschiedene Bindungsstellen auftreten oder vielmehr, daß je nach den Umständen drei verschiedene Kraftfelder sich geltend machen können.

Schon Pfeiffer² hat darauf aufmerksam gemacht, daß sich die Nebenvalenzkräfte der Phenole an drei verschiedenen Zentren lokalisieren lassen. Es sind dies der Phenolwasserstoff, der Phenolsauerstoff und der aromatische Kern. Er konnte auch zeigen, daß sich die bis dahin bekannten Molekülverbindungen in diese drei Klassen einreihen lassen. Aus unseren Untersuchungen läßt sich nun ableiten, daß auch die von uns aufgefundenen Molekülverbindungen auf jene drei Kraftzentren hinweisen. Es folgt aber auch aus ihnen, daß sich die Valenzbetätigung dieser drei Zentren durch Substitution sehr beträchtlich beeinflussen und verändern läßt. Man vermag dadurch, je nach Absicht, bald das eine und bald das andere Zentrum auszuschalten oder hervortreten zu lassen.

Die Reihe der einwertigen Phenole gibt mit Alkoholen, Ketonen und Äthern Molekülverbindungen, deren Bindungsstelle am Phenolwasserstoff liegt. Dies läßt sich durch Substitution des Hydroxylwasserstoffs zeigen. Ersetzt man ihn durch eine Alkylgruppe, so erhält man Phenoläther, die keinerlei Verwandtschaft mehr zu Alkoholen, Ketonen oder aliphatischen Äthern zeigen. Auch den Estern der Fettsäuren gegenüber treten sie im Gegensatz zu den Phenolen nicht in Reaktion. Durch Substitution des Phenolwasserstoffs kann man also das Nebenvalenzzentrum, das dort seinen Sitz hatte, zum Verschwinden bringen.

Wenn man die Phenole mit Verbindungen vom Typus des Chloroforms oder mit bestimmten Abkömmlingen davon zusammenbringt, so zeigen diese Gemische normales Verhalten. Die Bildung von Molekülverbindungen tritt nicht ein. Ersetzt man aber den Phenolwasserstoff durch ein Alkyl, so tritt sogleich eine kräftige Reaktion

¹ Sitzungsber. d. Wr. Akad., [2] 133, 187, 281, 413, 425, 427, 449 (1924).

² Zeitschr. f. anorg. Chem., 137, 275 (1924).

ein. Die Bindungsstelle dieser Molekülverbindungen liegt aber nicht mehr am Wasserstoff, sondern am Sauerstoff der Hydroxylgruppe. Dieses Restvalenzkraftfeld hat zweifellos bereits früher bestanden, wurde aber in seiner Wirkung durch den Wasserstoff der Hydroxylgruppe beeinträchtigt. Erst durch die Entfernung desselben konnte es sich entwickeln und zur Geltung kommen.

Sowohl das Restvalenzkraftfeld am Phenolwasserstoff als auch das am Phenolsauerstoff stehen in einem bestimmten Zusammenhang mit dem Sättigungszustand des aromatischen Kerns. Wenn man denselben hydriert, also mit Wasserstoff absättigt, so zeigen die entstehenden Körper keine Neigung mehr zur Bildung von Molekülverbindungen. Das dem Phenol entsprechende Zyklohexanol gibt weder mit Alkoholen, noch mit Ketonen oder Äthern eine Reaktion.

Umgekehrt zeigt der aromatische Kern auch unabhängig von der Hydroxylgruppe ein Restvalenzkraftfeld. Das Tetrahydronaphthalin besitzt einen aromatischen und einen Zyklomethylenring. Der letztere Teil seines Moleküls bleibt wirkungslos, der erstere ist aber befähigt, Molekülverbindungen einzugehen und wir finden z. B. eine Verwandtschaft zum Chloroform oder zum Äthyläther.

In den meisten von uns aufgefundenen Fällen dürfte es sich daher um eine vereinte Wirkung mehrerer Kraftfelder handeln, von denen je nach den Umständen das eine oder das andere hervortritt.

In Fortsetzung unserer Studien haben wir nun eine Reihe weiterer Systeme nach den bereits beschriebenen Methoden untersucht. Die Ergebnisse unserer Messungen sind weiter unten angeführt. Infolge weiterer Verbesserung des Maßverfahrens konnten wir die Fehlergrenze bei den Dampfdruckbestimmungen durchwegs auf weniger als 2^o/₀ herabdrücken. Die Arbeitstemperatur betrug 20°.

In erster Linie interessierte uns das Verhalten der mehrwertigen Phenole. Wenn bei denselben ebenso wie bei den einwertigen Phenolen die Bindungsstelle am Phenolwasserstoff zu suchen war, so mußten sie im Verhältnis zu den einwertigen Phenolen eine wesentlich kräftigere Wirkung ausüben. Dann haben wir die Methylzyklohexanole untersucht, um festzustellen, ob die Absättigung des Kerns bei den drei isomeren Kresolen dieselbe Wirkung hat wie der analoge Vorgang beim Phenol. Schließlich zogen wir auch einen aromatischen Aldehyd heran, um zu sehen, ob ein anders gebundener Wasserstoff in Nachbarstellung zum aromatischen Kern sich ebenso verhält wie der Phenolwasserstoff und prüften einen von Hexamethylen abgeleiteten Keton auf seine Fähigkeit, gegen Säureester anzusprechen.

Von den verwendeten Materialien waren die drei Methylzyklohexanole und das Zyklohexanon seitens der Riedel-A.-G. in Rodleben bei Roßlau (Anhalt) beigestellt. Alle Präparate, die zu den Messungen herangezogen wurden, waren vorher sorgfältig auf ihre

physikalischen Konstanten geprüft und im Bedarfsfall einer entsprechenden Reinigung unterworfen worden. Den Berechnungen wurden folgende Dampfdruckwerte (20°) zugrunde gelegt:

Methylalkohol.....	96.0 mm Hg	(Ramsay und Young) ¹
Äthylalkohol.....	44.0	(Regnault) ²
Aceton.....	179.6	»
Essigsäureäthylester.....	72.8	(Young und Thomas) ³
Chloroform.....	160.5	(Regnault) ²
Trichloräthylen.....	57.4	(eigene Bestimmung).

Als mehrwertiges Phenol wählten wir das Pyrogallol, da zu erwarten war, daß sich der Effekt, wenn er eintritt, bei drei Hydroxylgruppen besonders kräftig zeigen würde. Die nachstehenden Tabellen enthalten die Resultate der Dampfdruckmessungen.

Tabelle 1.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>p</i>	Δ
2.5	69.0	49.4	-- 19.6
3.0	72.0	57.2	14.8
3.5	74.7	64.0	10.7

Tabelle 2.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>p</i>	Δ
2.5	31.4	23.5	-- 7.9
3.0	33.0	25.3	7.7
3.5	34.2	27.2	7.0
4.0	35.2	29.8	5.4

Tabelle 3.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>p</i>	Δ
1.5	107.8	62.6	-- 45.2
2.0	119.8	83.9	36.1
2.5	128.3	106.8	21.5
3.0	134.7	128.7	6.0
4.0	143.7	142.2	1.5

Tabelle 4.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>p</i>	Δ
2.0	48.5	43.8	-- 4.7
2.5	52.0	46.1	5.9
3.0	54.6	52.4	2.2
3.5	56.6	55.0	1.6
4.0	58.2	57.1	1.1

Die Löslichkeit des Pyrogallois in den vier organischen Flüssigkeiten ist ziemlich beschränkt, so daß man nur einen Teil des gesamten Konzentrationsgebietes untersuchen kann. Wir gingen, abgerundet auf halbmolare Konzentrationen, bis an die Grenze der Löslichkeit heran, trotzdem aber blieb das für die Molekülverbindungen wichtige Gebiet der kleinen Konzentrationen unzugänglich. Die gemessenen Werte genügen jedoch, um sich ein Bild von dem Verhalten der mehrwertigen Phenole zu machen. Man erkennt sofort, daß das Pyrogallol durchwegs stark negative Kurven liefert, also mit den untersuchten Stoffen Molekülverbindungen eingeht.

¹ Phil. Trans. 178 A, 313 (1887).

² Mém. Acad. 26, 339 (1862).

³ J. Chem. Soc. 63, 1191 (1893).

Die Größe der Abweichungen zeigt sogleich, daß kräftige Restvalenzfelder in Erscheinung treten. An Hand früherer Ergebnisse kann man nun die Wirkung einwertiger Phenole mit der des Pyrogallols vergleichen ($- \Delta$):

Tabelle 5.

Methylalkohol.

<i>c</i>	Phenol	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -Kresol	Pyrogallol
2·5	1·9	4·0	1·0	4·7	19·6
3·0	0·4	2·6	0·5	3·2	14·8
3·5	0·0	1·9	0·7	1·7	10·7

Tabelle 6.

Äthylalkohol.

<i>c</i>	Phenol	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -Kresol	Pyrogallol
2·5	1·2	0·2	0·2	0·2	7·9
3·0	0·5	0·3	0·1	0·4	7·7
3·5	0·0	0·0	0·0	0·0	7·0
4·0	0·0	0·0	0·0	0·0	5·4

Tabelle 7.

Aceton.

<i>c</i>	Phenol	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -Kresol	Pyrogallol
1·5	17·5	21·7	20·6	19·8	45·2
2·0	10·2	0·5	0·2	0·6	36·1
2·5	8·1	0·7	0·2	0·1	21·5
3·0	2·0	0·0	0·0	0·0	6·0
4·0	0·0	0·0	0·0	0·0	1·5

Die Dampfdruckerniedrigungen, welche mit einwertigen Phenolen erzielt werden, sind, wie man aus den Tabellen sieht, bedeutend kleiner als die, welche man mit Pyrogallol erhält. Die Unterschiede zwischen den Werten, welche man mit den verschiedenen einwertigen Phenolen erhält, sind nur klein im Verhältnis zu dieser Differenz. Pyrogallol wirkt also vielfach kräftiger und die Ursache davon liegt offenbar in der Anwesenheit dreier Hydroxylgruppen. In Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen werden wir daher auch in diesem Fall wieder zur Anschauung geführt, daß die Bindungsstelle der Molekülverbindungen, die sich zwischen Pyrogallol und den untersuchten Stoffen bilden, am Wasserstoff der Hydroxylgruppe liegt. Während die einwertigen Phenole nur eine solche Bindungsstelle besitzen, kommen dem Pyrogallol drei zu; es ist daher in der Lage, stärkere Wirkungen auszuüben.

Es erhebt sich nun die Frage, wie stark das Restvalenzkraftfeld im Verhältnis zu dem der einwertigen Phenole ist, d. h. welches die Formel der auftretenden Molekülverbindungen sein kann. Nach den Anschauungen van Laars¹ hängt der Verlauf der Dampfdruckkurve wesentlich von dem Beeinflussungsfaktor α ab. Kremann² führt aus, daß α bei normalem Verhalten normaler Komponenten stets positiv, im Grenzfall null sein muß. Infolgedessen ist der Partialdampfdruck normaler Komponenten bei normalem Verhalten immer größer als ihn die Raoult van t'Hoffsche Formel ergibt, im Grenzfall gleich. Während also positive Abweichungen entweder normalem Verhalten entsprechen oder in der Dissoziation vorher assoziiert gewesener Komplexe ihre Erklärung finden, eventuell auch einer gleichzeitigen Bildung neuer Aggregate neben dem Zerfall bestehender ihre Entstehung verdanken können, deuten negative Abweichungen stets auf Molekülverbindungen hin und gestatten unter Umständen die Formel der Verbindung abzuleiten. Sind zwei Komponenten einer Mischung normal und bilden sie nur eine Verbindung, so kann man aus den maximalen Abweichungen von der hypothetischen Dampfdruckkurve auf die Formel der Verbindung schließen. Bei assoziierten Komponenten tritt jedoch gleichzeitig Depolymerisation ein und da Verbindungsbildung und Desaggregation inverse Vorgänge sind, erfolgt häufig eine Verschiebung der maximalen Abweichung. Unter diesen Umständen ist man daher nicht berechtigt, aus der Abweichung auf die Formel zu schließen. Da die von uns untersuchten Systeme wenigstens eine assoziierte Komponente enthalten, wollen wir im folgenden Schlüsse auf die Zusammensetzung von Molekülverbindungen nur dann ziehen, wenn ähnliche Komplexe einwandfrei nachgewiesen sind und der Annahme analoger Verhältnisse nichts im Wege steht. Andernfalls wollen wir uns darauf beschränken, auszusagen, daß in dem betreffenden System die beiden Komponenten zu mindestens einer Molekülverbindung bis zu einem gewissen Dissoziationsgleichgewicht zusammentreten.

Wenn man einfach schließt, daß sich das Valenzkraftfeld der Phenole beim Übergang von den einwertigen zu den dreiwertigen Phenolen verdreifacht, so stimmt dies mit den beobachteten Daten nicht ohne weiteres überein, denn einerseits erkennt man aus den Tabellen 5 bis 7, daß Pyrogallol eine Dampfdruckerniedrigung gibt, die oft im Verhältnis zu der, welche man mit der gleichen Komponente bei Phenol erhält, bis zu sechsmal so groß ist; andererseits hat man nach der Methode der thermischen Analyse in dieser Gruppe ebenfalls eine sechsmal stärkere Valenzäußerung feststellen können als bei einwertigen Phenolen. Schmidlin und Lang³ haben

¹ Zeitschr. f. phys. Chem. 72, 723 (1910).

² Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische, Stuttgart (1916).

³ Ber. 43, 2806 (1910).

im Schmelzdiagramm des Gemisches Pyrogallol-Aceton eine Verbindung 1:3 nachgewiesen. Da die entsprechenden Molekülverbindungen der einwertigen Phenole die Formel 2:1 besitzen, würde einer bloßen Verdreifachung der wirksamen Gruppe die Formel 2:3 zukommen. Aus den angeführten Gründen müssen wir nun schließen, daß bei Vermehrung der Hydroxylgruppen im Benzolkern das Restvalenzkraftfeld nicht linear zunimmt, sondern daß sich die Felder gegenseitig verstärken. Auch die maximale Dampfdruckerniedrigung liegt bei etwa 2·5. Drei orthoständigen Hydroxylgruppen entspricht daher in den Molekülverbindungen mit Alkoholen, Äthern und Ketonen ein sechsfaches Feld und wir werden den betreffenden Verbindungen den allgemeinen Typus 1:3 zuschreiben müssen.

Die volle Valenzentfaltung der dreiwertigen Phenole führt also zu Molekülverbindungen, welche drei Moleküle einer Komponente auf ein Molekül des Phenols enthalten. Diese ungehinderte Entwicklung des Feldes tritt jedoch nicht immer ein, insbesondere nicht, wenn alle drei Hydroxylgruppen räumlich benachbart sind und wenn sie gleichzeitig einem Molekül von großem Volumen gegenüberstehen. Es kann sich dann eine sterische Behinderung geltend machen, welche die Auswirkung des Kraftfeldes verhindert. Ein Beispiel dafür wurde von Bayer und Villiger¹ im System Pyrogallol-Zinnerol gefunden. Das Additionsprodukt hat den Typus 1:1. Wir haben ebenfalls ein solches System gefunden, wie aus nachstehender Tabelle 8 hervorgeht. Sie enthält die Differenzwerte Δ der Dampfdruckkurven der Systeme aus den drei isomeren Kresolen und Pyrogallol im Gemisch mit Essigsäureäthylester.

Tabelle 8.
Essigsäureäthylester.

<i>c</i>	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -Kresol	Pyrogallol
2·0	7·1	8·5	6·3	4·7
2·5	6·4	7·6	4·8	5·9
3·0	5·7	7·2	3·5	2·2
3·5	4·4	6·9	2·2	1·6

Vergleicht man die Differenzwerte von Pyrogallol mit denen der einwertigen Phenole, so zeigt sich, daß sie ungefähr übereinstimmen. In dieser Kombination macht also das Pyrogallol nur einen Bruchteil seines Valenzfeldes geltend.²

Wir haben schon eingangs darauf hingewiesen, daß die Valenzbetätigung am Phenolwasserstoff vom Sättigungszustand des Kerns abhängt. Zur weiteren Klärung dieser Frage haben wir das Verhalten der drei isomeren Methylzyklohexanole gegen Methylalkohol

¹ Ber. 35, 1211 (1902).

² Vgl. auch Kremann, Die Restfeldtheorie der Valenz. Stuttgart (1923).

untersucht und das in der nachfolgenden Tabelle enthaltene Resultat gewonnen.

Tabelle 9.

Methylzyklohexanol—Methylalkohol.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>o</i> -		<i>m</i> -		<i>p</i> -	
		<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ
0·5	32·0	36·8	+ 4·8	37·2	+ 5·2	38·5	+ 6·5
1·0	48·0	54·2	6·2	57·6	9·6	57·5	9·5
1·5	57·6	65·8	8·2	69·4	11·8	69·9	12·3
2·0	64·0	73·8	9·8	77·9	13·9	77·4	13·4
2·5	69·0	79·2	10·2	82·8	13·8	82·0	13·0
3·0	72·0	82·0	10·0	84·1	12·1	81·9	9·9

Man erkennt sogleich, daß alle drei Systeme positive Kurven ergeben. Die Sättigung des Kernes löscht also ebenfalls die Valenzbetätigung des Hydroxylwasserstoffs aus und diese Erscheinung gilt allgemein, da wir sie auch schon beim Phenol selbst feststellen konnten.

Es ist nun interessant, zu untersuchen, ob die Bindung des Wasserstoffs in der Hydroxylgruppe der Phenole zum Zustandekommen einer Molekülverbindung notwendig ist oder ob nicht auch ein anders gebundener Wasserstoff unter ähnlichen Umständen dieselbe Eigenschaft aufweist. Zu diesem Zweck haben wir den Benzaldehyd in seinem Verhalten gegenüber Methylalkohol geprüft. Der Benzaldehyd enthält wie das Phenol einen Phenylrest, jedoch sind sowohl der Wasserstoff als auch der Sauerstoff direkt an Kohlenstoff gebunden. Tabelle 10 zeigt den Kurvenverlauf.

Tabelle 10.

Benzaldehyd—Methylalkohol.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>p</i>	Δ
0·5	32·0	55·9	+ 23·9
1·0	48·0	78·9	30·9
1·5	57·6	87·0	29·4
2·0	64·0	90·0	26·0
2·5	69·0	92·2	23·2
3·0	72·0	91·5	19·5

Das System gibt positive Kurven, es ist also ein Aldehyd-wasserstoff selbst in Gegenwart eines Phenylrestes nicht imstande, mit Alkoholen Molekülverbindungen zu bilden.

In Zusammenhang damit haben wir das Verhalten eines Hexamethylenketons gegenüber einem Säureester untersucht und folgende Werte erhalten:

Tabelle 11.
Zyklohexanon—Essigsäureäthylester.

c	p'	p	Δ
0·5	24·3	31·0	+ 6·7
1·0	36·4	45·3	8·9
1·5	43·6	53·5	9·8
2·0	48·5	58·4	9·9
2·5	52·0	60·1	8·1
3·0	54·6	62·4	7·8
4·0	58·2	63·8	5·6

Das Zyklohexanon zeigt im System mit Essigsäureäthylester ein normales Verhalten. Dieses Verhalten ist interessant, da der gleiche Stoff im Chloroform eine Molekülverbindung gibt. Die vorhandene Restvalenz spricht also gegen Säureester nicht an.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Ergebnisse der Viskositätsmessungen an den einzelnen Systemen.

Tabelle 12.
Pyrogallol—Äthylalkohol.

c	η
2·5	1·43
3·0	1·42
3·5	0·83
4·0	0·65

Tabelle 13.
Pyrogallol—Aceton.

c	η
1·5	1·24
2·0	0·65
2·5	0·38
3·0	0·27
4·0	0·16

Tabelle 14. Pyrogallol—Essigsäureäthylester. Zyklohexanon—Essigsäureäthylester

c	η
2·0	4·44
2·5	2·94
3·0	2·03
3·5	1·35
4·0	0·92

Tabelle 16.

c	η
0·5	6·28
1·0	4·92
1·5	4·38
2·0	4·12
2·5	4·03
3·0	3·93
4·0	3·81

Tabelle 15.
Methylzyklohexanol—Methylalkohol.

c	$o-$	$m-$	$p-$
0·5	4·71	8·26	9·36
1·0	3·17	4·54	4·83
1·5	2·47	3·08	3·22
2·0	2·06	2·43	2·49
2·5	1·67	1·99	2·01
3·0	1·55	1·70	1·71

Die Mehrzahl dieser Reibungskurven verläuft stark negativ. Da hier das Bezugssystem noch nicht feststeht, ist es vorläufig noch nicht möglich, mehr als qualitative Aussagen zu machen und insbesondere sind die Kurven nicht geeignet, derzeit Anhaltspunkte für die Erkennung des Aufbaues der Molekülverbindungen zu liefern. In einzelnen Fällen, z. B. beim System Pyrogallol—Äthylalkohol oder beim System Phenetol—Chloroform sind wohl wichtige Anzeichen für die Verbindungsbildung vorhanden, wir wollen aber gegenwärtig noch keine weiteren Schlüsse daraus ziehen.

Ähnliches gilt von der Oberflächenspannung, die ebenfalls gemessen wurde. Die Ergebnisse sind in nachstehenden Tabellen zusammengefaßt:

Tabelle 17.

Pyrogallol—Äthylalkohol.

<i>c</i>	σ
2·5	0·428
3·0	0·407
3·5	0·388
4·0	0·363

Tabelle 18.

Pyrogallol—Aceton.

<i>c</i>	σ
1·5	0·484
2·0	0·449
2·5	0·422
3·0	0·359
4·0	0·265

Tabelle 19.

Pyrogallol—Essigsäureäthyl-
ester.

<i>c</i>	σ
2·0	0·403
2·5	0·382
3·0	0·366
3·5	0·363
4·0	0·360

Tabelle 21.

Zyklohexanon—Essigsäureäthyl-
ester.

<i>c</i>	σ
0·5	0·226
1·0	0·211
1·5	0·205
2·0	0·201
2·5	0·196
3·0	0·190
4·0	0·185

Tabelle 20.

Methylzyklohexanol—Methylalkohol.

<i>c</i>	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -
0·5	0·385	0·372	0·377
1·0	0·366	0·364	0·370
1·5	0·360	0·355	0·359
2·0	0·353	0·333	0·356
2·5	0·348	0·332	0·352
3·0	0·339	0·322	0·339

Die Oberflächenspannungskurven normaler Systeme verlaufen negativ; positiver Charakter ist selten und wird als Beweis für Molekülaggregation angesehen. Von den untersuchten Systemen zeigen nun die meisten einen flachen Kurvenverlauf, einige von ihnen jedoch, z. B. das System Pyrogallol—Äthylalkohol und das System Pyrogallol—Aceton weisen stark positive Kurven auf. Qualitativ sind also auch in den Oberflächenspannungskurven die Anzeichen für die Verbindungsbildung vorhanden, ohne daß man vorläufig aus ihnen quantitative Schlüsse ziehen könnte.
