

Über das Wesen der sterischen Hinderung¹⁾.

Von Privatdozent Dr. LUDWIG ANSCHÜTZ, Marburg.

(Eingeg. 14. April 1928.)

Fast 120 Jahre sind verflossen, seit Wollaston den Raumbeispiel in die Chemie eingeführt hat. Dabei knüpfte er an das von Dalton aufgestellte Gesetz der multiplen Proportionen und die hieraus abgeleitete Atomtheorie an. Wollaston hatte Versuche über die Zusammensetzung kohlensaurer und oxalsaurer Salze angestellt und war hierbei zu einer Bestätigung der Ansichten Daltons gelangt. Doch begnügte er sich nicht mit dieser Feststellung. In Vorahnung künftiger Entwicklungen hat er mit folgenden Worten weit über die Grenzen seiner Versuche hinausgewiesen²⁾:

„Ich bin geneigt, anzunehmen, daß, wenn unsere Anschauungen genügend entwickelt sind, um uns mit Schärfe über die Verbindungen der elementaren Atome ein Urteil zu gestatten, wir die arithmetische Beziehung allein nicht genügend finden werden, um ihre Wechselwirkung zu erklären, und daß wir genötigt sein werden, uns eine geometrische Vorstellung ihrer relativen Anordnung in allen drei Dimensionen des körperlichen Raumes zu bilden.“

Im Anschluß an diese Bemerkung erörtert dann Wollaston die Frage, welche räumliche Anordnungen möglich sind, wenn 1, 2, 3, 4 Atome eines Elements auf 1 Atom eines anderen Elementes in einer Verbindung vorhanden sind. Für den letztgenannten Fall kommt er dabei zu folgender interessanten Betrachtung:

„Wenn das Verhältnis der Atome 4 : 1 ist, so kann ein stabiles Gleichgewicht eintreten, wenn die vier Atome sich an den Ecken der vier gleichseitigen Dreiecke anordnen, welche ein reguläres Tetraeder bilden.“

Diese Worte sind im Jahre 1808 niedergeschrieben, und es hat 40 Jahre gedauert, bis das chemische Raumproblem dank der seltenen Beobachtungsgabe und der genialen Ideen Pasteurs weitergeführt werden konnte.

Die Theorien der organischen Chemie haben sich vorwiegend an Isomerieproblemen entwickelt. Dies gilt auch für Pasteurs kühne Spekulationen, welche die Verschiedenheit der Rechts- und Links-Weinsäure erklären sollten. Er suchte sie in einer asymmetrischen Anordnung der Atome, für die er eine derartige Gruppierung für möglich hielt, daß sie den Windungen einer nach rechts, bzw. nach links verlaufenden Schraube folgen. Auch erwog er die Möglichkeit, daß sie an den Ecken eines irregulären Tetraeders stehen. Er schloß seine Betrachtung mit folgenden Worten³⁾:

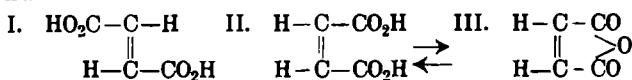
„Es kann nicht bezweifelt werden, daß es eine Gruppierung der Atome gibt, welche einer asymme-

trischen, nicht zur Deckung zu bringenden Anordnung entspricht.“

Die nächste Etappe auf dem hier zu verfolgenden Wege ist die Einführung des tetraedrischen Kohlenstoffmodells durch August Kekulé⁴⁾ im Jahre 1867. Er hat den Chemikern die schwarze Holzkugel mit den vier räumlich gleichmäßig verteilten Messingstäben in die Hand gegeben, freilich ohne die ungeheure Bedeutung dieser Gabe in ihrem ganzen Umfange zu ermessen.

Sieben Jahre später haben van't Hoff und Le Bel auf rein theoretischem Wege unabhängig voneinander und fast gleichzeitig (Herbst 1874) die Lehre von der Lagerung der Atome im Raum geschaffen, die in Anlehnung an eine Veröffentlichung Victor Meyers⁵⁾ später als Stereochemie bezeichnet wurde. Sie gelangten nämlich zu der Erkenntnis, daß bei tetraedischer Anordnung der Kohlenstoffvalenzen deren Befriedigung durch vier verschiedene Substituenten zu asymmetrischem Bau des Moleküls führt. Ein solches Kohlenstoffatom nannte van't Hoff daher ein asymmetrisches. Ausgehend von diesen Grundvorstellungen konnten van't Hoff und Le Bel die rätselhaften Isomerieerscheinungen der optisch aktiven Verbindungen in wunderbarer Weise erklären, worauf hier nicht näher eingegangen werden kann. Es genügt festzustellen, daß dieser Erfolg den Sieg der räumlichen Anschauungen in der Chemie bedeutete.

Bereits in seiner ersten Arbeit hat van't Hoff die tetraedrische Valenzanordnung des Kohlenstoffatoms auf ungesättigte Verbindungen angewendet und so das Problem der Isomerie von Fumar- und Maleinsäure gelöst. Es ergeben sich nämlich für diese beiden Säuren auf Grund der van't Hoff'schen Betrachtungsweise die beiden folgenden Formeln (I und II), die als Wiedergabe räumlich verschiedener Atommodelle aufzufassen sind:



Welche dieser beiden Formeln (I und II) der Fumarsäure und welche der Maleinsäure zukommt, schloß van't Hoff unter anderem aus der Tatsache, daß nur der Maleinsäure ein Anhydrid entspricht. Dies deutete van't Hoff durch die Annahme, daß in der Maleinsäure die Carboxylgruppen einander räumlich genähert seien (Formel II) und daher leicht Wasser abspalten können (vgl. Formel III). Bei der Fumarsäure sei dies jedoch nicht möglich, weil die Carboxylgruppen an diametral entgegengesetzten Stellen des Moleküls ständen (Formel I).

Streng genommen ist dies das erste Beispiel von sterischer Hinderung, wenn man darunter das Ausbleiben einer Reaktion aus räumlichen Gründen versteht. Meist wird der Begriff jedoch enger gefaßt und auf solche Reaktionshemmungen beschränkt, bei denen der Widerstand gegen das Herantreten chemischer Agentien auf das rein räumliche Imwagesein von Substituenten zurückgeführt werden kann. Es würde sich vielleicht empfehlen, Fälle der ersten Art als negative sterische Hinderungen, Fälle der letzteren Art

¹⁾ Habilitations-Probevorlesung. Der Aufsatz wurde auf Wunsch der Schriftleitung auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Umfangs gekürzt.

²⁾ Philos. Trans. Roy. Soc. London 1808, 98; Ostwalds Klassiker der exakten Naturwissenschaften (Nr. 3, 1889) enthalten eine von Wilhelm Ostwald herrührende Übersetzung dieser Abhandlung Wollastons. Die hier wiedergegebenen Stellen dieser Arbeit halten sich im Wortlaut im wesentlichen an diese Fassung.

³⁾ Leçons professées en 1860 à la Société chimique de Paris; Graebe's Geschichte der organischen Chemie (Bd. I, S. 165, Verlag Julius Springer, Berlin 1920) gibt die Betrachtungen Pasteurs, denen dieses Zitat entnommen ist, im Urtext wieder.

⁴⁾ Ztschr. f. Chem. (2) 3, 216 [1867].

⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 789, Anm. [1888].

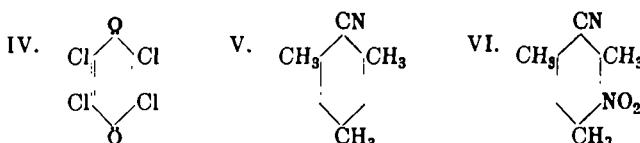
als positive sterische Hinderungen zu bezeichnen. Was unter einer positiven sterischen Hinderung zu verstehen ist, soll an dem ersten derart aufgefaßten Fall einer Reaktionshemmung gezeigt werden.

Fritz Kehrmann⁹⁾ kommt das Verdienst zu, diese merkwürdige Gesetzmäßigkeit zuerst erkannt zu haben. Er machte bei der Oximierung von Chinonen⁷⁾ die Beobachtung, daß o-ständige Substituenten diese Reaktion verzögern bzw. wie z. B. beim Chloranil (IV) praktisch ausschließen.

Kehrmann hat die von ihm beobachteten Gesetzmäßigkeiten auf die Natur und die Stellung der Substituenten zurückgeführt, letzterem Faktor jedoch eine größere Bedeutung zuerkannt. Man hat also mit ihm anzunehmen, daß die o-Substituenten den Oxosauerstoff vor dem Herantreten des als Reagens dienenden salzsäuren Hydroxylamins im wesentlichen durch ihre Raumerfüllung schützen.

Viel weiter ging in dieser Richtung C. A. Bischoff⁸⁾, der im Jahre 1890 mit Anschauungen hervortrat, die er als „dynamische Hypothese“ bezeichnet hat. Deren Hauptmerkmal ist die Annahme von Kollisionen zwischen Atomen und Atomgruppen ein und desselben Moleküls, was den Anlaß zu anomalem Verlauf mancher Reaktionen sowie zu neuartigen Isomerieerscheinungen geben soll. Diese sollten sich dadurch erklären, daß einfach gebundene Kohlenstoffatome ihre freie Drehbarkeit unter dem Einfluß von Kollisionen verlieren könnten, die zwischen benachbarten Atomen und Atomgruppen ein und desselben Moleküls stattfinden⁹⁾. Zwar konnte Bischoff trotz eifriger Suchens derartige Isomerieerscheinungen nicht auffinden; doch ist man in neuerer Zeit mit solchen Fällen bekanntgeworden, worauf wir später zurückzukommen haben.

Nach diesen Arbeiten von C. A. Bischoff veröffentlichte F. W. Küster¹⁰⁾ in Gemeinschaft mit Stallberg sehr interessante Verseifungsversuche an aromatischen Nitrilen. Das Hauptergebnis dieser Arbeit bestand in der Feststellung, daß di-o-substituierte Nitrile, wie z. B. Mesitylcyanid (V), ihrer Verseifung ganz ungemein großen Widerstand entgegensezten.



Führt man jedoch in dieses Molekül eine kernständige Nitrogruppe ein (VI), so läßt sich das entstandene Produkt verhältnismäßig leicht verseifen. In überzeugender Weise haben so Küster und Stallberg gezeigt, daß neben sterischen Einflüssen auch noch Wirkungen anderer Art zu berücksichtigen sind.

Sehr bald auf die Küsterschen Versuche über sterische Hinderung folgten die Veröffentlichungen von Victor Meyer¹¹⁾ über die Veresterung o-substituierter aromatischer Carbonsäuren. Die hierbei beobachteten Reaktionshemmungen pflegt man unter der Bezeichnung „Victor Meyers Esterregel“ zu-

⁹⁾ Literaturübersicht: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 4357 [1908]. ⁷⁾ Ebenda 21, 3315 [1888].

¹⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 23, 620 ff. [1890].

⁹⁾ „Dynamische Isomerie“; Ber. Dtsch. chem. Ges. 23, 624 [1890].

¹⁰⁾ LIEBIGS Ann. 278, 207 [1894].

¹¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 510, 1580 [1894].

sammenzufassen¹²⁾). Sie bilden einen Teil des großen Gebiets, das den Einfluß von Substituenten auf die Veresterung organischer Säuren umfaßt, mit dessen systematischer Besprechung jetzt begonnen werden soll.

Die ersten Versuche in der angedeuteten Richtung hat Menschutkin¹³⁾ im Jahre 1879 zur Konstitutionsbestimmung organischer Säuren unternommen, zur Erklärung seiner Ergebnisse jedoch keine räumlichen Vorstellungen herangezogen. Ihm verdanken wir die Feststellung, daß Veresterungsgrenze und Veresterungsgeschwindigkeit in folgender Reihenfolge zurückgehen: Methylalkohol, primäre, sekundäre, tertiäre Alkohole. Die Häufung von Alkylgruppen wirkt also auf diese beiden Konstanten erniedrigend. Im Gegensatz hierzu wird die Veresterungsgrenze durch die Konstitution der sauren Komponente nur wenig beeinflußt, im übrigen aber im entgegengesetzten Sinne wie bei den Alkoholen. Sie liegt bei den homologen normalen Säuren bei etwa 70%, bei den sekundären¹⁴⁾ bei etwa 72%, bei den tertiären¹⁴⁾ bei etwa 73% und bei den aromatischen Säuren bei etwa 75%. Anders verhält es sich mit der Veresterungsgeschwindigkeit; hier finden wir bei den Säuren vollkommen analoge Verhältnisse wie bei den Alkoholen. Mit zunehmender Länge und Verzweigung der Ketten geht die Veresterungsgeschwindigkeit zurück.

Sehr bemerkenswert ist, daß sich diese Verhältnisse auch bei Einführung acidifizierender Substituenten nicht ändern. Die Chloressigsäuren verestern sich mit zunehmender Zahl eingeführter Chloratome, also trotz zunehmender Ionisation, immer langsamer. Die Konstante der Veresterungsgeschwindigkeit und die Affinitätskonstante zeigen untereinander also keine einfachen Beziehungen.

Hieraus ist zu ersehen, daß die konstitutiven Einflüsse auf die Affinitätskonstante, die Ostwald im Faktorengesetz zusammengefaßt hat, scharf zu trennen sind von denjenigen, die auf die Veresterungsgeschwindigkeit ausgeübt werden. Daß diese letzteren Einflüsse sterisch gedeutet werden können, liegt auf der Hand. Doch soll erst später hierauf näher eingegangen werden.

Bei Polycarbonsäuren, zu denen ich mich jetzt kurz wende, haben sich die an Monocarbonsäuren gemachten Erfahrungen aufs beste bestätigt. Von den zahlreichen Forschern, die dieses Gebiet bearbeitet haben, seien nur Blaise¹⁵⁾ und Brühl¹⁶⁾ erwähnt.

Unsere Kenntnisse über die Veresterung substituierter aromatischer Säuren verdanken wir hauptsächlich Victor Meyer und Rudolf Wegscheider¹⁷⁾. Der erstere beobachtete im Jahre 1894 zuerst am Beispiel der Mesitylencarbonsäure (Formel VII), daß di-o-substituierte Benzoesäuren ihrer Veresterung mit Alkohol und Chlorwasserstoff großen Widerstand entgegensetzen. Auf welche Faktoren diese merkwürdige Erscheinung zurückzuführen sei, hat Victor Meyer mit zahlreichen Mitarbeitern auf das sorgfältigste unter-

¹²⁾ Literaturübersicht: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 4695, Anm. 1 [1908].

¹³⁾ LIEBIGS Ann. 195, 334 [1879].

¹⁴⁾ Abgekürzte Bezeichnungsweise nach Werners Lehrbuch der Stereochemie, S. 378, Verlag von Gustav Fischer, Jena 1904.

¹⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 126, 753 [1898]; 128, 676 [1899]; Chem. Ztrbl. 1898, I, 885; 1899, I, 873.

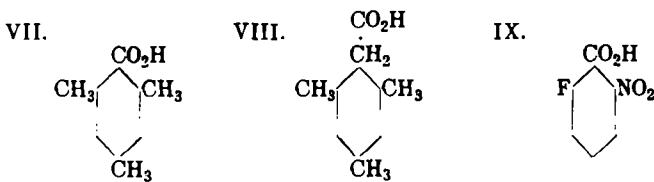
¹⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 1796 [1892]; 26, 337 [1893].

¹⁷⁾ Die grundlegenden Arbeiten Wegscheiders und seiner Schüler zur Erforschung des Veresterungsvorganges sind in einer langen Reihe von Abhandlungen niedergelegt, die sich meist in den „Monatsheften für Chemie“ finden.

sucht. Hierbei stellte es sich heraus, daß bereits ein Orthosubstituent die Veresterungsgeschwindigkeit aromatischer Carbonsäuren stark herabsetzt. Kurz hierauf bestimmte H. Goldschmidt¹⁸⁾ die Geschwindigkeitskonstanten für die Esterbildung substituierter Benzoesäuren. Scharf prägt sich auch in diesen Ergebnissen die sehr viel geringere Esterifizierungsgeschwindigkeit der Orthoverbindungen aus. Auch von dritter Seite, nämlich durch Petersen¹⁹⁾, wurden diese Beobachtungen bestätigt.

Victor Meyer stellte weiterhin fest, daß aus den Silbersalzen der di-o-substituierten Benzoesäuren mit Jodalkylen die sonst fast unzugänglichen Ester in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden. Victor Meyer hat sich zur Erklärung beider Phänomene räumlicher Anschauungen bedient. Er hat angenommen, daß die dem Carboxyl benachbarten Gruppen di-o-substituierter Benzoesäuren durch ihre Raumerfüllung den Ersatz von Wasserstoff durch Alkyl erschweren. Andererseits schrieb er dem Silberatom der zugehörigen Silbersalze eine raumschaffende Wirkung zu²⁰⁾, um die durch Alkylhalogenide leicht zu bewirkende Veresterung verständlich zu machen. Von den weiteren Versuchsergebnissen Victor Meyers seien als besonders interessant noch die folgenden hervorgehoben:

Im Gegensatz zu der nicht veresterbaren Mesitylcarnbonsäure (VII) zeigte die Mesityl-essigsäure (VIII) ein völlig normales Verhalten gegenüber Alkohol und Chlorwasserstoff.



Sobald also die zu veresternde Carboxylgruppe auch nur durch eine Methylengruppe aus dem Bereich der Orthosubstituenten herausgerückt ist, so läßt sie sich glatt verestern.

Ob es sich hier lediglich um mechanische oder auch um chemische Einflüsse handelt, hat Victor Meyer durch vergleichende Versuche eingehend geprüft. Dabei ergab sich, daß o-Substituenten im allgemeinen die Veresterung desto mehr verzögern, je höher ihr Atomgewicht bzw. die Summe der Atomgewichte der sie zusammensetzenden Atome²¹⁾ ist. Dies gilt allerdings mit der Einschränkung, daß kettenförmige Substituenten nur mit dem ringständigen Kohlenstoffatom sterisch wirken. Dagegen übt die Nitrogruppe einen Einfluß aus, der ihrem vollen Gewicht entspricht. Bot dies auch gewisse Schwierigkeiten für die Interpretation, so konnte auf der anderen Seite eine weitgehende Übereinstimmung zwischen Annahme und Beobachtung festgestellt werden. Besonders erwähnenswert ist in dieser Hinsicht die Tatsache, daß sich das Fluor mit dem Atomgewicht 19 in seiner sterischen Wirkung völlig der Methylgruppe mit dem Radikalgewicht 15 und der Hydroxylgruppe mit dem Radikalgewicht 17 anschließt, ganz im Gegensatz zu den schwereren Halogenen, die das Fluor an chemischer Aktivität nicht erreichen, in sterischer Beziehung aber bei weitem übertreffen. Geprüft hat dies Victor Meyer an der o-Fluor-o-nitrobenzoësäure (IX). Im An-

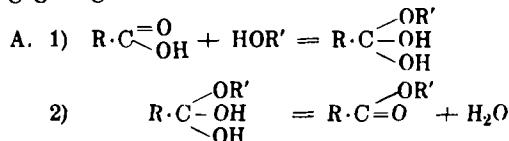
schluß an diesen Versuch faßte er seine Anschauungen in dieser Frage in die Worte²²⁾:

„Es kann wohl nicht leicht auf frappanter Art bewiesen werden, daß die Erscheinung lediglich auf der Größe, nicht aber auf der chemischen Natur der Radikale beruhe.“

Die von Wegscheider besonders an aromatischen Polycarbonsäuren gewonnenen wichtigen theoretischen Anschauungen unterscheiden sich von denjenigen Victor Meyers besonders in folgenden beiden Punkten. Erstens macht Wegscheider die Ionenbildung dafür verantwortlich, daß die Umsetzung carbonsaurer Silbersalze mit Jodalkylen durch Substituenten nicht zu beeinflussen ist²³⁾). Hier soll direkter Austausch von Metall und Alkyl erfolgen, während die Veresterung der freien Säure durch Alkohol auf dessen Anlagerung an die Doppelbindung der Carboxylgruppe zurückgeführt wird. Die zweite Meinungsverschiedenheit zwischen Victor Meyer und Wegscheider zeigt sich bei dem von ihnen bevorzugten Maß für die Raumerfüllung. Wegscheider²⁴⁾ hat hierfür Atomvolumina bzw. Radikalvolumina, nach ihm Victor Meyer, wie wir soeben gesehen haben, Atomgewichte bzw. Radikalgewichte verwendet. Demgegenüber weist Wegscheider darauf hin, daß Victor Meyer hierdurch entgegen seiner ursprünglichen Hypothese statt der Raumerfüllung die Masse benachbarter Substituenten für die Reaktionshemmung verantwortlich mache.

Die wichtigsten Folgerungen, zu denen die Anomalien geführt haben, die bei der Veresterung organischer Säuren hervortreten, sind hiermit im wesentlichen wiedergegeben. Während Victor Meyer eine rein mechanische Erklärung bevorzugt, haben die anderen Forscher, die sich diesem Problem gewidmet haben, räumliche und chemische Einflüsse angenommen. Zur Entscheidung, welcher von beiden Einflüssen bei einer Veresterung überwiege, hat später Werner²⁵⁾ als Kriterium die Feststellung empfohlen, ob einer gehemmten Veresterung eine gehemmte oder eine beschleunigte Verseifung entspricht. Im ersten Falle sind sterische, im letzteren chemische Einflüsse anzunehmen²⁶⁾.

In diesem Zusammenhang verdienen die Anschauungen von Werner²⁷⁾ über den Mechanismus des Veresterungsvorganges besonderes Interesse. Er schließt sich der zuerst von Henry²⁸⁾ ausgesprochenen und von Wegscheider (a. a. O.) sowie Angeli²⁹⁾ verfochtenen Annahme an, daß die Esterbildung primär eine Additionsreaktion darstelle, die von einer Wasserabspaltung gefolgt sei:



Die Möglichkeit, daß der Veresterungsvorgang eine Ionenreaktion darstelle, schließt Werner aus, da die Veresterungsgeschwindigkeit einer Säure nicht durch deren Affinitätskonstante bestimmt wird.

²²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 842 [1896].

²³⁾ Monatsh. Chem. 16, 75 [1895]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 1468 [1896].

²⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 1471 [1895].

²⁵⁾ Lehrbuch der Stereochemie, S. 395.

²⁶⁾ Vgl. hierzu auch die Versuche von Heinrich Goldschmidt, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 3225, 3226 [1895].

²⁷⁾ Lehrbuch der Stereochemie, S. 399 f.

²⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 10, 2041 [1877].

²⁹⁾ Ebenda 29, R. 591 [1896].

¹⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 3218 [1895].

¹⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 16, 385 [1895].

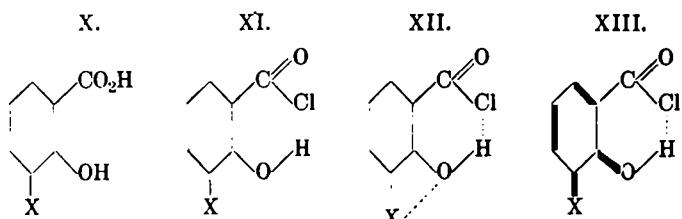
²⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 1258 [1895].

²¹⁾ Künftig kurzweg als „Radikalgewicht“ bezeichnet.

Auf Grund dieser Anschauungen erklären sich in der Tat alle bei der Veresterung organischer Säuren bisher beobachteten Besonderheiten in glücklichster Weise. Daß gerade ein solcher Anlagerungs-Vorgang, wie ihn Gleichung A, 1 wiedergibt, durch die Raumerfüllung benachbarter Substituenten gestört wird, kann man sich sehr gut vorstellen. Diese Auffassung der Veresterung organischer Säuren und ihrer Abhängigkeit von konstitutiven Einflüssen hat den großen Vorteil, daß sie alle bisher beobachteten Fälle von positiver sterischer Hinderung von dem gleichen einheitlichen Gesichtspunkt aus zu betrachten gestattet; denn es handelt sich bei all diesen Reaktionshemmungen um Störungen eines Additionsvorganges, was in den meisten Fällen ohne weiteres zu erkennen ist.

Auf den Verseifungsvorgang braucht hier nicht näher eingegangen zu werden, da er auch in sterischer Hinsicht als Umkehrung des Veresterungsprozesses so deutlich gekennzeichnet ist, daß auf diesem Gebiete keine neuartigen Erscheinungen anzutreffen sind.

Solche Fälle von sterischer Hinderung sollen jedoch noch besprochen werden, an denen bisher nicht vorgenommene Ansichten über das Wesen der sterischen Hinderung entwickelt worden sind. Hierher gehört unter anderem die Beobachtung, daß die phenolische Hydroxylgruppe o-substituierter Salicylsäuren von dem unter X aufgeführten Typus unverändert bleibt, wenn man derartige Verbindungen mit Phosphorpentachlorid behandelt.



In solchen Fällen werden freie Phenol-carbonsäurechloride (XI) als Reaktionsprodukte erhalten. Zur Erklärung dieser Erscheinung, die zuerst von Richard Anschütz³⁰⁾ beobachtet wurde, hat dieser Forscher die Ausbildung einer Nebenbindung von „nicht zu vernachlässigender Stärke“³¹⁾ zwischen dem Säurechlorid-Chlor und dem Phenol-Wasserstoff angenommen.

Wie kommt es aber nun zu dieser Verstärkung der Nebenbindung durch Einfluß eines o-Substituenten, die so weit gehen soll, daß sich als Folgeerscheinung eine schwere Reaktionshemmung bemerkbar macht³²⁾? Diese Wirkung eines o-Substituenten suchten einerseits v. Braun andererseits v. Auwers tiefer zu begründen. Der Raumersparnis wegen sollen die Ansichten dieser Forscher an dem soeben besprochenen Beispiel auseinandergesetzt werden:

v. Braun³³⁾ nimmt an, daß der o-Substituent unmittelbar die Valenz des Nachbaratoms beansprucht. Im vorliegenden Fall ergibt sich hieraus eine Entlastung des phenolischen Wasserstoffatoms, das nun mit dem Chloratom in verstärkte Valenzbeziehungen treten kann (XII).

v. Auwers³⁴⁾ hat dagegen derartige Erscheinungen unter Zuhilfenahme des Thiele-Wernerschen

³⁰⁾ Literatur s. LIEBIGS Ann. 454, 82, Anm. 2 [1927].

³¹⁾ Ebenda 346, 379 [1908].

³²⁾ Zum Mechanismus dieser Reaktion vgl. Ludwig Anschütz, LIEBIGS Ann. 439, 269 f. [1924]; 454, 83 f. [1927].

³³⁾ Gemeinsam mit Z. Arkuszewski und Z. Köhler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 51, 285 [1918].

³⁴⁾ Gemeinsam mit Ph. Bullmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2723 [1926].

Prinzips der wechselnden Valenzbeanspruchung zu erklären versucht. Es ergibt sich hieraus eine Valenzverteilung im Molekül, wie sie Formel XIII darstellt.

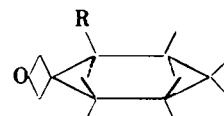
Gerade beim Beispiel der o-substituierten Salicylsäuren von obigem Typus (X) kann man übrigens auf räumliche Vorstellungen nicht gut verzichten, weil ihr phenolisches Hydroxyl mit Phosphortrichlorid ganz normal reagiert. Wären hier lediglich chemische Einflüsse ausschlaggebend, so sollte das dem Phosphor-pentachlorid an Reaktionsfähigkeit nachstehende Phosphortrichlorid erst recht nicht einwirken. Das verschiedene Verhalten beider Reagentien erscheint jedoch verständlich, wenn man annimmt, daß die verhältnismäßig kleine Molekül des Phosphortrichlorids an die Hydroxylgruppe heranzukommen vermag, was dem Phosphor-pentachlorid seiner größeren Raumerfüllung wegen nicht möglich ist.

Im Verlauf der bisherigen Ausführungen wurde wiederholt darauf hingewiesen, daß ein Zusammenhang zwischen Affinitätskonstante und Reaktionsgeschwindigkeit bei Bildung und Verseifung organischer Säureester nicht besteht. Es geschah dies besonders deshalb, weil gelegentlich Versuche gemacht worden sind, früher als räumlich erklärte Reaktionsanomalien als Folgeerscheinungen verschiedenen Aciditätsgrades zu erklären. Zuerst ist dies wohl von Seiten Brühl³⁵⁾ gerade bei Verseifungsreaktionen geschehen. In neuerer Zeit hat Preisswerk³⁶⁾ eigenartige Anschauungen über die Beeinflussung der Additionsfähigkeit von Enol-Doppelbindungen gegenüber Alkylhalogeniden durch die Acidität des betreffenden Enols ausgesprochen.

Seine Art zu schließen, ist dabei folgende: Je saurer das Enol, desto stabiler die Doppelbindung des zugehörigen Enolats; je stabiler diese Doppelbindung, desto schwieriger die Anlagerung von Alkylhalogenid. Die von Preisswerk untersuchten Verhältnisse lassen sich durch die von ihm gegebene Erklärung in der Tat einheitlich und befriedigend deuten. Andererseits ist nicht zu verkennen, daß sich der Verallgemeinerung dieser Interpretation erhebliche Schwierigkeiten in den Weg stellen.

Die bemerkenswerte Anschauung, daß eine bestimmte Valenz eines doppelt gebundenen Atoms sterisch behindert sein könne, hat in neuester Zeit Vavon³⁷⁾ ausgesprochen. Den Anlaß hierzu gaben Hydrierungsversuche an o-alkylierten Cyclohexanonen. Wie man sogleich am Modell sieht (Formel XIV sucht dieses wiederzugeben), liegt in derartigen Verbindungen die eine Valenz des Oxo-Sauerstoffs in Nachbarschaft zum Alkyl, während die andere Sauerstoffvalenz von der Alkylgruppe durch den Ring getrennt ist, den wir in der ebenen Mittellage darstellen.

XIV.



Man sollte mithin erwarten, daß bei der Hydrierung des o-Alkyl-cyclohexanons vorwiegend die cis-Form des zugehörigen Alkohols entstehen würde. Das ist nun nach Vavon in der Tat der Fall.

Immerhin ist die größte Vorsicht bei Beurteilung derartiger Verhältnisse am Platz, wie sich aus einer kürzlich erschienenen Arbeit von Ott und Schröter³⁸⁾

³⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 1796 [1892].

³⁶⁾ Helv. chim. Acta 6, 192 [1923].

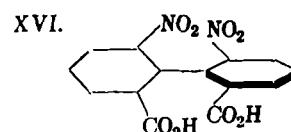
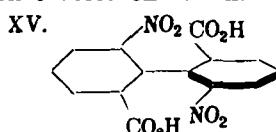
³⁷⁾ Bull. Soc. chim. France 39, (4), 666 [1928]; Chem. Ztrbl. 1928, II, 198.

³⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 624 [1927].

ergibt. Diese Autoren konnten nämlich zeigen, daß die Bildung von cis- und trans-Formen bei Hydrierungen aller Art in erster Linie nicht durch räumliche, sondern durch energetische Faktoren bedingt ist.

Hiermit sind jedoch die Vorstellungen nicht erschöpft, durch die man versucht hat, dem Wesen der sterischen Hinderung näher zu kommen. Vor allem müssen hier noch zwei Deutungen dieser Erscheinung erwähnt werden, die von besonderen Auffassungen von der Natur der Valenz ausgehen. Die eine hat Hugo Kauffmann⁴⁰) die andere Johannes Stark⁴¹) ausgesprochen⁴².

Als außerordentlich fruchtbringend für die Entwicklung unserer stereochemischen Vorstellungen haben sich in neuester Zeit die Arbeiten erwiesen, die zur Aufklärung der Isomerieerscheinungen in der Reihe des Diphenyls unternommen worden sind. Sie führten zuerst G. H. Christie und J. Kenner⁴³) bei tetra-o-substituierten Diphenylen zur Diskussion eines Symbols, in dem die beiden Benzolringe coaxial doch in Querstellung zueinander angenommen werden. Auf Grund dieser Annahme ergeben sich z. B. für die beiden isomeren 6,6'-Dinitro-diphensäuren folgende zwei spiegelbildlichen Raumformeln (XV und XVI), wobei vorausgesetzt wird, daß die beiden miteinander verbundenen Benzolringe die freie Drehbarkeit um die gemeinsame Achse verloren haben.



Diese von den genannten Autoren übrigens für wenig wahrscheinlich gehaltenen Raumformeln haben in neuester Zeit allgemeine Anerkennung gefunden.

Es fragt sich nun, wodurch die Querstellung der Benzolringe verursacht wird. Nach E. E. Turner und R. J. W. Le Feuvre⁴⁴) spielen hier durch die elektrische Ladung der Substituenten bedingte Anziehungs- oder Abstoßungskräfte die Hauptrolle. F. Bell und J. Kenyon⁴⁵) wollen daneben auch noch die Größe der Substituenten berücksichtigt wissen. Nach W. H. Mills⁴⁶) hat man es hier mit einer rein mechanischen Hemmung zu tun, d. h. die Substituenten gewisser Diphenylderivate wie z. B. der Dinitro-diphensäuren (vgl. die Formeln XV und XVI) haben bei komplanarer Einstellung der beiden Benzolringe einfach keinen Platz nebeneinander. Die von W. H. Mills geäußerten Anschauungen sind als eine Neubelebung der Vorstellungen zu betrachten, die einst C. A. Bischoff ausgesprochen und als „dynamische Hypothese“ bezeichnet hat (siehe oben⁴⁷)). Mit dem Rüstzeug moderner Forschung haben

⁴³) Gemeinsam mit W. Franck, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 4000 [1907].

⁴⁴) Ztschr. Radioakt. u. Elektronik 5, 124 [1908]; Chem. Ztrbl. 1908, II, 130.

⁴⁵) Der Raumersparnis wegen muß hier leider auf die Urschriften verwiesen werden.

⁴⁶) Journ. chem. Soc. London 121, 614 [1922]; Chem. Ztrbl. 1922, III, 1083.

⁴⁷) Chem. and Ind. 45, 831, 883 [1926]; Chem. Ztrbl. 1927, I, 894, 895.

⁴⁸) Chem. and Ind. 45, 864 [1926]; Chem. Ztrbl. 1927, I, 894.

⁴⁹) Chem. and Ind. 45, 884 [1926]; Chem. Ztrbl. 1927, I, 895.

⁵⁰) Die von einem guten Grundgedanken ausgehenden Betrachtungen von Bischoff haben ihn zu sehr gewagten Schlußfolgerungen geführt. So ist es diesem Forscher denn auch nicht gelungen, an den von ihm untersuchten Beispielen Fälle von „dynamischer Isomerie“ mit Sicherheit nachzuweisen (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 24, 1085 [1891]). Darauf ist es

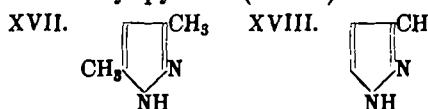
in neuester Zeit sowohl Richard Kuhn⁵¹) als auch Jakob Meisenheimer⁵²) das Isomerieproblem der Diphenylreihe erneut in Angriff genommen. Dabei gelang es ihnen, die von W. H. Mills geäußerten Vorstellungen in mannigfacher Art durch schöne Versuche zu bestätigen und auszubauen. In überzeugender Weise haben so die genannten Autoren dargetan, daß die Raumerfüllung von Atomen und Atomgruppen in bestimmten Fällen große Wirkungen hervorzurufen vermag.

Es mögen nun nur noch einige besonders merkwürdige Ausnahmefälle Erwähnung finden, die für die Beurteilung der ganzen Frage von Bedeutung sind.

An erster Stelle sei hier die Beobachtung von K. v. Auwers und Ph. Bullmann⁵³) angeführt, daß Indazol nicht mit Dibrom-p-oxy- γ -cumylbromid in Reaktion zu bringen ist.

Während man es hier mit einem in dem beobachteten Ausmaß rätselhaft starken Einfluß eines o-Substituenten zu tun hat, so sind auch Beispiele bekannt geworden, in denen o-Substituenten gar keine oder sogar eine reaktionsbegünstigende Wirkung haben.

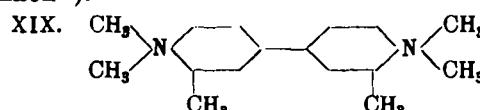
Ein Fall der letztgenannten Art findet sich in der bereits genannten Arbeit von v. Auwers und Bullmann. Es ist dort nämlich gezeigt, daß 3,5-Dimethylpyrazol (XVII) mit ψ -Phenolen sehr viel schneller reagiert als 3-Methyl-pyrazol (XVIII).



Auch in der Benzolreihe findet man Beispiele dafür, daß o-Substituenten den Eintritt von Radikalen in den Kern erleichtern können. So lassen sich z. B. in das Mesitylen mit Hilfe der Friedel-Craftschen Synthese sehr glatt zwei Acetylgruppen einführen⁵⁴).

Wie schwer die Wirkung von o-Substituenten vorzusehen ist, geht endlich aus Beobachtungen von S. Reich⁵⁵⁾ über die Kondensation von Aldehyden und Aminen der aromatischen Reihe hervor. Reich hat nämlich festgestellt, daß di-o-substituierte Benzaldehyde mit Anilin normal reagieren, während Benzaldehyd selbst mit di-o-substituierten Anilinen nicht in Reaktion tritt.

Einzugehen ist schließlich noch auf ungemein merkwürdige Feststellungen v. Brauns an di-tertiären aromatischen Aminen, wie z. B. dem N-Tetramethyl-o-tolidin (XIX), um mit dem einfachsten Fall dieser Art zu beginnen⁵⁶).



Bei dieser Verbindung führt das Vorhandensein der zwei o-Substituenten zu starker Behinderung beider wohl vor allem zurückzuführen, daß auch die seinen Spekulationen zugrundeliegenden Vorstellungen keine allgemeine Verbreitung gefunden haben.

⁵¹) R. Kuhn u. F. Zumstein, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 488 [1926]; R. Kuhn, P. Jacob u. M. Furter, LIEBIGS Ann. 455, 254 [1927]; R. Kuhn u. O. Albrecht, ebenda 455, 272 [1927].

⁵²) J. Meisenheimer u. Maria Höring, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1425 [1927].

⁵³) Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2731 [1926].

⁵⁴) Victor Meyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 1413 [1896].

⁵⁵) Bull. Soc. chim. France 21, (4), 217 [1917]; Chem. Ztrbl. 1918, I, 521.

⁵⁶) J. v. Braun u. M. Mintz, Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 1651 [1917].

Stickstoffatome bei Additionsreaktionen. Dies Verhalten steht zwar noch im Einklang mit alten Erfahrungen von sterischer Hinderung. Im höchsten Maße erstaunlich ist es jedoch, daß der Fortfall nur eines o-Substituenten genügt, um beiden Stickstoffatomen die normale Reaktionsfähigkeit wiederzugeben. Wir haben es hier also mit einer überaus merkwürdigen Fernwirkung von Substituenten zu tun, die sich übrigens auf noch größere Entfernungen geltend machen kann; denn die soeben erörterte Gesetzmäßigkeit haben v. Braun und Krüger⁵³⁾ zuerst bei diteriären Diphenylmethanbasen beobachtet.

Welche Schlüsse sind nun aus diesen merkwürdigen Feststellungen zu ziehen, die mit dem Begriff der sterischen Hinderung gar nicht im Einklang stehen? Es wäre wohl verfehlt, wenn man die erwähnten Sonderfälle als schwerwiegende Gründe gegen die Existenz räumlicher Störungen auffassen wollte. Vielmehr dürften die genannten Erscheinungen in das große Gebiet der rätselhaften Wirkungen gehören, welche Substituenten auszuüben vermögen. Daß derartige Einflüsse weit verbreitet sind und sich auf die verschiedensten Reaktionen erstrecken können, ergibt sich vor allem aus den eingehenden Untersuchungen dieser Frage durch v. Auwers und seine Schüler. So kann es denn nicht weiter wundernehmen, daß gelegentlich auch einmal sterische Reaktionshemmungen diesen Wirkungen unterliegen.

⁵³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 3470 [1913].

So rätselhaft aber auch die gekennzeichneten Einflüsse sein mögen, es läßt sich doch wohl heute schon voraussehen, wie sie einst ihre Erklärung finden werden. Vermutlich wird eine Vertiefung unserer Kenntnisse vom Wesen der Valenz einen Einblick in die Ursachen der Fernwirkung eröffnen.

Fortschritte der gedachten Art dürften auch für das Problem der sterischen Hinderung von größtem Wert sein. Denn das, was wir sterische Hinderung nennen, setzt sich eben zusammen aus Wirkungen räumlicher und chemischer Art. Es sind also die gleichen Einflüsse, die Ostwald bei seinem Faktorengesetz berücksichtigt hat. Daß sich diese auf die Konstante einer Reaktionsgeschwindigkeit und auf eine Affinitätskonstante in ganz verschiedener Weise auswirken können, braucht wohl nicht nochmals betont zu werden. Vielleicht wird ein vertiefter Einblick in das Wesen der Valenz es einstmals ermöglichen, die innig verknüpften räumlichen und chemischen Wirkungen mathematisch einzeln zu erfassen⁵⁴⁾). Eine praktische Trennung beider Einflüsse erscheint jedoch ausgeschlossen, da das Spiel der elektrochemischen Kräfte in der Welt der Atome und Moleküle doch niemals ruhen wird. [A. 66.]

⁵⁴⁾ Anm. während der Korrektur: Die Erfüllung dieser Voraussage ist um so mehr zu erhoffen, als W. Hückel soeben (am 21. 4. 1928) auf der Tagung der Südwestdeutschen Chemie-Dozenten erfolgverheißen Vorschläge zur mathematischen Behandlung dieses Problems gemacht hat.

Eine neue Isocellotriose.

Von Prof. Dr. H. OST, Hannover.

(Eingeg. 23. Mai 1928.)

Im Jahrgang 1926 dieser Zeitschrift, S. 1117/1118, beschrieb ich eine Cellotriose, $C_{18}H_{32}O_{16}$, welche mir unter den Abbauprodukten der Cellulose durch Acetylyse in die Hände gefallen war, bei meinen Versuchen, die Darstellung der Isocellobiose zu verbessern. Dabei wurde die Wahrnehmung gemacht, daß der Isobiase ein unbekannter, leicht löslicher Stoff von geringerem Drehungsvermögen beigemengt war, welcher die Reinigung der Isobiase erheblich erschwerte. Es hat sich herausgestellt, daß dieser Stoff eine neue Triose ist, den ich Isocellotriose nenne.

Man gewinnt diese Triose in guter Ausbeute mit dem Ansatz¹⁾: Je 50 g Baumwolle (von Temming, Hamburg, für Schießwolle) werden mit 250 ccm Eisessig von $\frac{98}{100}\%$, 230 ccm Essigsäureanhydrid und etwa 20 g konzentrierter Schwefelsäure unter Kühlung durchgeknetet und 20 Tage lang bei Zimmertemperatur hingestellt; dann wird die Lösung in viel Wasser gegossen, die gefällten, ausgewaschenen und getrockneten Rohacetate mit starkem, lauwarmem Alkohol wiederholt ausgezogen und in leicht und schwerer lösliche Anteile zerlegt. Nach 20tägigem Acetylieren erhielt ich aus 250 g Baumwolle 127 g, nach 14tägigem nur 27 g leicht lösliche, auf dem Wasserbade schmelzende Acetate; das meiste bestand aus schwer löslichen Dextrinacetaten. Die leicht löslichen Acetate gaben, mit $\frac{1}{2}$ -Barytwasser verseift, neben Isobiase etwa 20 g rohe Isotriose, welche von der früher beschriebenen schwerer löslichen Triose leicht zu trennen ist; diese wird ihrerseits hauptsächlich aus den Acetaten von mittlerer Löslichkeit durch Verseifung erhalten.

Die neue Isotriose ist in Wasser sehr leicht löslich und muß von der ebenfalls leicht löslichen Cello-

isobiase durch wiederholtes Umfällen mit Alkohol getrennt werden, was keine Schwierigkeiten hat, wenn, wie hier, die Isotriose vorherrscht. Man löst in wenig Wasser und verröhrt mit 95 ccm Alkohol, bis kein Niederschlag mehr entsteht, es fallen zunächst Öltropfen, die alsbald kristallinisch erstarren. Das Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol wird öfter wiederholt, bis das Drehungsvermögen mit etwa $[\alpha]^D + 15^\circ$ konstant wird, und mit Phenylhydrazin kein Osazon mehr entsteht. Die Isobiase polarisiert mit $[\alpha]^D + 24,6^\circ$ und bildet viel Osazon, sie bleibt in der alkoholischen Mutterlauge.

Die neue Isocellotriose, $C_{18}H_{32}O_{16}$, ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich und kristallisiert schlecht; in anderen Lösungsmitteln, insonderheit Alkohol, ist sie fast unlöslich, ein wenig löslich in heißem Eisessig. Aus der konzentrierten, wässrigen Lösung, auch der reinen Substanz, fällt Alkohol zunächst Öltropfen, die rasch zu feinnadligen Warzen erstarren. Über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet, enthält sie noch 1,5—1,8% Wasser, etwa $\frac{1}{2}$ Mol H_2O entsprechend, die bei 115—120°, noch nicht bei 100°, abgegeben werden. Sie schmeckt nicht süß und vergärt mit Bierhefe nicht.

Elementaranalyse der bei 115—120° getrockneten reinen Isotriose gaben die Zahlen:

1. 0,1470 g gaben 0,2290 g CO_2 und 0,0887 g H_2O .
2. 0,2032 g gaben 0,3142 g CO_2 und 0,1410 g H_2O .

Die analysierte Substanz wurde noch viermal umgefällt und zur Verbrennung bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, sie enthielt 0,75% Asche.

3. 0,1968 g, d. h. 0,1953 g aschefrei, gaben 0,3062 g CO_2 und 0,1165 g H_2O .

1. 2. 3. 1. 2. 3.

Für $C_{18}H_{32}O_{16}$ Ber.: C 42,85; H 6,35;
Gef.: C 42,49; 42,17; 42,76. H 6,70; 7,71 (!) 6,63.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 1117 [1926].