

## Die Fortschritte in der organischen Chemie seit dem Jahre 1924.

Von Dr. ERICH LEHMANN, Berlin.

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule.

(Eingeg. 15. Mai 1929.)

### A. Allgemeiner Teil.

#### Inhaltsübersicht:

Einleitung. — I. Valenz. 1. Hauptvalenzen. 2. Nebenvalenzen. 3. Radikale.

#### Einleitung.

Innerhalb des letzten Jahrzehnts hat sich in der organischen Chemie eine Umwälzung vollzogen, die sich gleichermaßen auf ihre Grundvorstellungen wie auf ihre Arbeitsmethoden erstreckt und noch nicht zum Abschluß gelangt ist. Die Forschungen vorangehender Jahrzehnte vollbrachten, auf nur wenige Hypothesen gestützt, hervorragende präparative Leistungen, die in der Auffindung und Anwendung exakter Arbeitsmethoden bestanden. Das während dieser Zeit zusammengetragene, fast unübersehbare Tatsachenmaterial, das einerseits die Brauchbarkeit jener Hypothesen immer wieder bestätigte und ihren Wert dadurch ständig zu erhöhen schien, förderte andererseits eine Reihe von Erscheinungen ans Licht, die mit den lange bewährten Grundvorstellungen nicht mehr in Einklang zu bringen waren und schließlich ihre Geltung in Frage stellten. Auch die bewährten Arbeitsmethoden versagten den Dienst bei der Erforschung der Konstitution kompliziert gebauter Naturstoffe (Eiweißstoffe, Polysaccharide, Enzyme). Der organischen Chemie der letzten Jahre fiel demnach die zweifache Aufgabe zu, neue theoretische Grundlagen zu schaffen und neue experimentelle Methoden zu finden.

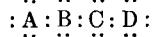
Die fortschreitenden Erkenntnisse der Physik und der physikalischen Chemie über den Bau der Atome waren geeignet, der Valenzchemie und der Stereochemie des Kohlenstoffatoms, die bei starrem Festhalten an der Vierwertigkeit und am Tetraederbild des Kohlenstoffatoms viele Erscheinungen nur unbefriedigend erklären konnten, einen neuen Sinn zu geben, und physikalische Methoden (Röntgenabsorptionsspektren, Adsorptionsverfahren usw.) wurden herangezogen, um im Verein mit einer verfeinerten, präparativen Technik der Lösung der Probleme näher zu kommen. Es ist verständlich, daß es unter diesen Verhältnissen gegenwärtig zu einer Konsolidierung der theoretischen Voraussetzungen noch nicht gekommen ist. Der augenblickliche Zustand der organischen Chemie ist daher als ein Übergangsstadium gekennzeichnet, in dem die Ansichten und Meinungen sich überstürzen und vielfach einander widersprechen. Im folgenden soll versucht werden, ein Bild dieser Lage zu skizzieren, wobei in dem knappen Rahmen dieser Arbeit manches Wertvolle weggelassen werden mußte. Die in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> in letzter Zeit schon behandelten Spezialkapitel konnten unberücksichtigt bleiben.

<sup>1)</sup> Gerngross, Leim u. Gelatine 38, 85; Bournot, Terpenchemie 38, 105 u. 128; 40, 477, 507, 533, 564 u. 587; Herzog, Faserstoffe 39, 297; Herzog, Synthet. Süßstoffe 38, 641; Leibowitz, Zuckerchemie 39, 1143 u. 1240; K. H. Meyer, Neue Wege in d. organ. Strukturlehre u. in d. Erforschung hochpolymerer Verbindungen 41, 935; Staudinger, Chemie d. hochmolekularen organ. Stoffe 42, 37 u. 67 [1929]; Trensegaard, Konstitution d. Eiweißverbindungen 38, 623; Menden, Kautschuk 40, 423 u. 455; Fischer, Kohlenforschung 40, 161; Mayer, Farbstoffchemie 40, 883; Blangely, Lackfarbstoffe 40, 1127; Scheibe, Absorptionspektroskopie 41, 687; Späth, Alkaloidchemie 41, 1234 u. 1257; Giemsa, Chemotherapie 41, 731; Slotta, Hormonchemie 40, 1465; Laquer, Hormonforschung 41, 1028; Henrich, Organ. Radikale 40, 1214 u. 1239; Stepp, Vitamine 40, 788.

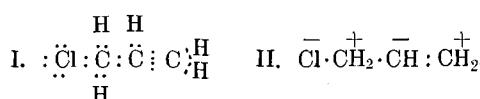
#### I. Valenz.

##### 1. Hauptvalenzen.

Die Valenzchemie organischer Stoffe steht heute unter dem Zeichen der Elektronentheorie. Die von Kossel begründete Oktetttheorie und die aus ihr sich ergebende Unterscheidung polarär, nicht-polarär und semipolarer Bindungen hat in die organische Chemie rasch Eingang gefunden. Wenngleich die Anwendung der Elektronen- bzw. der Polaritätstheorie praktisch erst bis zum Ersatz der Valenzstriche durch Elektronenpunkte gekommen ist, so ist zu erwarten, daß diese Theorie sich in kurzer Zeit das gesamte Gebiet der organischen Chemie erobern wird. So vermag z. B. kaum eine frühere Theorie die Besonderheiten des Benzolringes so einleuchtend darzustellen, wie die vollkommen symmetrische Elektronenformel sie ausdrückt. B. H. Wilson<sup>2)</sup> entwickelt eine quantentheoretische Begründung für den Mechanismus des Zustandekommens polarärer Bindungen. Die mit dem Wirkungsquantum  $h$  multiplizierte Differenz der Elektronenbahnenfrequenzen steht mit der Bildungswärme der entstehenden Verbindungen in engem Zusammenhang. Die Polaritätstheorie<sup>3)</sup> selbst sagt kurz folgendes: Ein Atom wird als negativ bezeichnet, wenn es von einem stabilen Oktett von Elektronen umgeben ist bzw. Elektronen zur Bildung des Oktetts heranzuziehen sucht. Ein Oktett ist um so stabiler, je weniger Elektronen durch Verteilung mit anderen Atomen eingezwängt sind, und je kleiner das Atom des Elementes ist. Kohlenstoffatome in gesättigten Verbindungen sind nahezu neutral, in doppelter Bindung je nachdem positiv oder negativ, da bei ihnen die Zahl der zwei Kohlenstoffatome gemeinsamen Elektronen 3 und 4 ist. Dadurch erhöht sich die Beweglichkeit der Elektronen, die wiederum die zugehörige selektive Lichtabsorption nach sich zieht. Wird in dem System



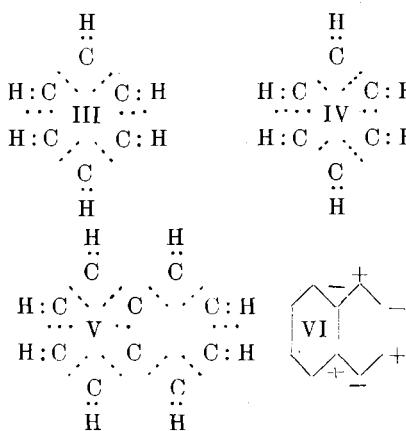
aus irgendeinem Grunde das Oktett um A stabil, so werden die mit B gemeinsamen Elektronen mehr herangezogen, wodurch das Oktett B instabil wird und seinerseits zuläßt, daß C die mit ihm gemeinsamen zwei Elektronen unter Bildung eines zweiten stabilen Oktetts um C zu sich heranzieht. Das stabile C-Oktett stört wieder die Stabilität des D-Oktetts. Dies bedeutet aber, daß die Atome A, B, C, D abwechselnd negativ und positiv sind. Für das Allylchlorid ergäbe sich beispielsweise folgende Formulierung I bzw. II:



<sup>2)</sup> Philos. Magazine (6) 49, 354 u. 900; Chem. Ztbl. 25, II, 445.

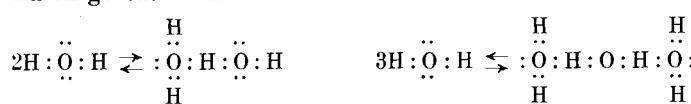
<sup>3)</sup> A. Lapworth, Philos. Trans. Roy. Soc. London 64, II, 1; Journ. chem. Soc. London 121, 416; Chem. Ztbl. 23, I, 398; Lewis, Journ. Amer. chem. Soc. 38, 762; Chem. Ztbl. 16, II, 535; Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. 41, 868; Chem. Ztbl. 19, III, 745; Thomas, Philos. Magazine 41, 510; Chem. Ztbl. 21, III, 686; Kermak, Robins, Journ. chem. Soc. London 121, 427; Chem. Ztbl. 23, I, 398.

Benzol wäre nach III darzustellen, ein Schema, das leicht in



die Kekulésche Formel IV übergehen kann. Im Naphthalin V bzw. VI können niemals beide zentralen, quarternären Kohlenstoffatome von stabilen Elektronensystemen umgeben sein, welche Anordnung man auch wählen mag. Dasselbe gilt vom Anthracen. —

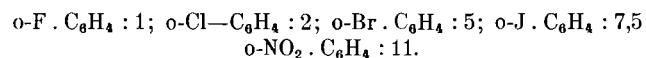
Da die Elektronentheorie der Valenz in der dargelegten Fassung keine Erklärung für die Umlagerung von Methyl-phenyl-acridinium-cyanid bzw. -hydroxyd in Cyanacridin bzw. Oxyacridin sowie von Diazonium-cyanid in Diazo-cyanid gibt, fordert T. M. Lowry<sup>4)</sup> neuerdings für einen solchen Übergang vom ionisierten in den nicht-ionisierten Zustand statt der statischen Formulierung eine dynamische, bei der die zwei Atomen gemeinsamen Elektronen entweder nur einen oder beide Kerne umkreisen. Für den Wasserstoff würde sich daraus Zweiwertigkeit im nichtionisierten Zustand ergeben, eine Auffassung, welche durch die ohne Ionisation entstehende Bildung von di- und trimeren Wassermolekülen gestützt wird.



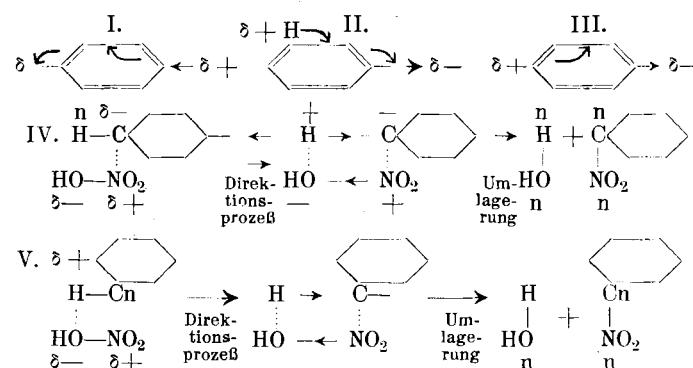
S. Sugden<sup>5)</sup> erbringt an den Pentachloriden von Phosphor und Antimon den Beweis für das Vorhandensein von „Singlett“-Bindungen, d. h. solche, die zwischen zwei Atomen nur ein gemeinsames Elektron besitzen. Auf Grund dieser Tatsache und früherer Resultate werden drei Regeln aufgestellt: 1. Die Anzahl der mit einem Atom verbundenen Elektronen ist nicht größer und wenn möglich gleich acht; 2. Atome können 1, 2, 3, 4, 5 und 6 Elektronen gemeinsam haben; 3. die Polarität eines Atoms einer Verbindung wird bestimmt durch Berechnen der gemeinsamen Elektronen mit ihrem halben Wert. Die Formel mit der geringsten Polarität ist die wahrscheinlichste. Da in einer offenen Kette konjugierter Doppelbindungen der Valenzausgleich nicht gut vor sich gehen kann, weil die beiden endständigen Kohlenstoffatome instabile Elektronenschalen von 7 bzw. 9 Elektronen erhalten würden, äußert R. Müller<sup>6)</sup> die Ansicht, man könne auch dem vierten Elektron der Doppelbindung vermöge seiner Neigung zum Übergang zur benachbarten einfachen Bindung eine Bahn um die beiden Kohlenstoffatome der Doppelbindung zuschreiben, die gegen die einfache Bindung gezogen oder gezerrt erscheint. Dadurch erklärt sich der ungesättigte Charakter der entständigen Kohlenstoffatome, die übermäßige Molekularrefraktion wie auch die

tiefe Färbung bei konjugierten Doppelbindungen. — An Hand der Versuche von Olivier und Mitarbeitern<sup>7)</sup> über die Hydrolyse von substituierten Benzylchloriden hat D. F. van Duin<sup>8)</sup> eine Methode zur Berechnung des allgemeinen abwechselnden und Orthoeffekts eines Substituenten ausgearbeitet. Dieselben Beziehungen zwischen o-Effekt und Reaktionsfähigkeit untersucht K. Kindler<sup>9)</sup> an der Hydrolyse aromatischer Ester.

Der o-Effekt ist gleich dem Verhältnis  $\frac{K_H}{K_M}$ , wobei  $K_M$  die bei der Hydrolyse eines o-substituierten aromatischen Esters gefundene Hydrolysenkonstante, und  $K_H$  diejenige Konstante bedeutet, die der Ester ergeben würde, wenn seine Hydrolysengeschwindigkeit nur von der Haftfestigkeit des Aryls abhinge. Für den o-Effekt wurden gefunden:



In einer Reihe von Arbeiten über die Natur der alternierenden Wirkung in Kohlenstoffketten versuchen C. K. Ingold und Mitarbeiter<sup>10)</sup>, zwischen der Affinitätstheorie und der Polaritätstheorie zu entscheiden. Nach der Flürscheimischen Theorie<sup>10)</sup> der wechselnden Affinitäten wirkt ein Substituent durch einen Überschuß an Affinität, indem er wechselnde Stärke (Quantität) der chemischen Affinität erzeugt. Die aus der Nitrierung von Nitrosobenzol,  $\alpha$ -Methoxystyrol, Benzylalkohol, Benzylamin usw. gewonnenen Ergebnisse begünstigen die Ansicht, daß der dirigierende Einfluß eher von der Abwechslung der Quantität als der elektropolaren Qualität der chemischen Affinität abhängt. Die Fortführung dieser Arbeiten geht in der Richtung, die relative Stärke der Direktionswirkung von O, F, N und S festzustellen. Bei der Nitrierung des Aceto-o-Anisidids, des O,N-diacyl-o-aminophenols und des N-methyl-aceto-o-anisidids erweist sich die stickstoffhaltige Gruppe für die o,p-Direktion als die stärkere. Zur Erklärung der bei diesen Reaktionen auftretenden Verhältnisse mögen die Formeln I—V dienen, in denen  $\delta +$  und  $\delta -$



Bruchteile einer Ladungseinheit, n Neutralität bedeuten. III entspricht der o,p-Direktion. Die beginnende negative Polarisation der o- und p-Kohlenstoffatome würde ausreichen, um das positive Ende eines in beginnender Ionisation befindlichen Moleküls ( $\text{HNO}_3$  oder  $\text{Cl}^-$ ) anzuziehen. Dieses Stadium wird Direktionsprozeß genannt. Im Falle der in-Direktion tritt eine Wirkung von Gruppen auf, die die

<sup>7)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 710; Chem. Ztrbl. 26, II, 715.

<sup>8)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 256; Chem. Ztrbl. 27, II, 250.

<sup>9)</sup> LIEBIGS Ann. 464, 278; Chem. Ztrbl. 28, II, 1558.

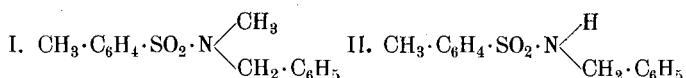
<sup>10)</sup> Journ. chem. Soc. London 127, 513, 870, 1800; 1926, 1305, 1684, 2440, 2462; 1927, 250, 261, 565. Chem. Ztrbl. 25, I, 2486, II, 396; 26, I, 630, 1135, II, 2420; 27, I, 70, 2409, 3069, II, 46.

<sup>10)</sup> Journ. prakt. Chem. 76, 197 [1907].

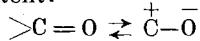
<sup>4)</sup> Philos. Magazine (7) 6, 50; Chem. Ztrbl. 29, I, 829.  
<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London 1928, 410; Chem. Ztrbl. 28, I, 2602.

<sup>6)</sup> Ztschr. Elektrochem. 33, 152; Chem. Ztrbl. 27, I, 2641.

Tendenz besitzen, dem Kern Elektronen zu entziehen, wodurch das m-Wasserstoffatom in den Zustand beginnender Ionisation gerät (V). 1-Fluoranisol liefert bei der Nitrierung überwiegend o,p-nitrierte Produkte, bezogen auf die Methoxylgruppen. Für die Stärke der Direktionswirkung ergibt sich mithin folgende Reihe: N > O > F. Die relative Direktionskraft von S und O geht aus der Nitrierung des S-methyl-thioguajacols hervor. Aus den Versuchen folgt für die Direktionskraft S > O. Weiterhin wird die Direktionswirkung von Gruppen der Form: —CO·R, —CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, CH = CHNO<sub>2</sub>, —C(NO<sub>2</sub>) = CHR, —C·R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>·CO·R, —CRR<sup>1</sup>·NO<sub>2</sub>, —CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>R, —CH<sub>2</sub>NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, —CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, —CH<sub>2</sub>·N(R)·COOCH<sub>3</sub> untersucht, aus denen hervorgeht, daß die m-Direktion der Amine, die in den quarternären Verbindungen am stärksten ausgeprägt ist, mit wachsender Entfernung der Aminogruppe vom Phenylkern abnimmt; für die Gruppe —CO·R besteht in bezug auf die m-Direktion die Reihe CO — CH<sub>3</sub> < CO·NH<sub>2</sub> < CO·OH < CO·Cl. Daß Wasserstoffatome, die sich im Zustand „beginnender Ionisation“ befinden, auornale Reaktionen auslösen können, geht aus der hydrolytischen Spaltung von p-Toluolsulfonbenzylmethylamid I und p-Toluolsulfonbenzylamid II hervor. Diese



Verbindungen reagieren mit Alkali unter Bildung einer Sulfinsäure, R·SO<sub>2</sub>H, und eines Hydroxylamins, HO·NR'R". Die Theorie von der „beginnenden Dissociation“ der Wasserstoffatome gibt auch eine Erklärung für den Abbau durch erschöpfende Methylierung und für die dabei entstehenden ungesättigten Verbindungen. — Die Beziehungen zwischen Valenz und Absorptionspektralen untersuchen Th. M. Lowry und G. Owen<sup>11</sup>). Aus den Ergebnissen von quantitativen Messungen der molekularen Extinktionskoeffizienten an Campher, Benzylidencampher und Campherchinon geht hervor, daß die charakteristische Ketonbande des Camphers auf zwei Wegen verändert werden kann, und zwar durch Änderung 1. der Wellenlänge des Absorptionsmaximums, 2. der Intensität, während die andere Konstante unverändert bleibt. Der erste Wechsel tritt ein bei der Einführung einer zweiten Carbonylgruppe in konjugierter Stellung, der zweite durch Verlängerung der konjugierten Kette. Die Ursache der Veränderung der Ketonbanden werden aus einer Aktivierung der Valenzelektronen der C=O-Doppelbindung erklärt, so daß eine semipolare Doppelbindung entsteht:

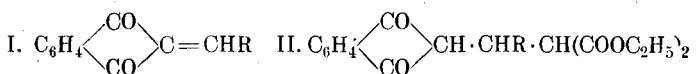


— M. S. Karrash und B. Sheer<sup>12</sup>) untersuchen den Zusammenhang zwischen der elektronischen Auffassung des Valenzbegriffs und den Verbrennungswärmern organischer Verbindungen. Sie gehen dabei von der Voraussetzung aus, daß die Verbrennungswärme von der Energie herröhrt, die die Verschiebung von Elektronen zwischen Atomen und Molekülen begleitet. Sie hängt von der Gesamtzahl der verschobenen Elektronen ab und ist ein Multiplum der von einem Elektron erzeugten Wärmemenge, also beim Methan 8x, wenn x der Wärmebetrag ist, der der Verschiebung eines Elektrons zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoffatom entspricht. x berechnet sich aus der Verbrennung der Octane zu 26,05 Cal. Bei gesättigten Kohlenwasserstoffen ist die Wärmemenge Q = 26,05 · N Cal. pro Mol., worin N die Zahl der Ele-

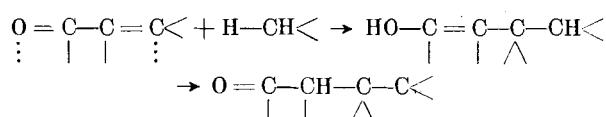
<sup>11</sup>) Journ. chem. Soc. London 125, 1921; 1926, 606, 622; Chem. Ztrbl. 24, II, 2746; 26, I, 3225.

<sup>12</sup>) Journ. physical Chem. 29, 625; Chem. Ztrbl. 26, I, 1774.

tronen bezeichnet, die die gleiche Stellung um die Kohlenstoffatome haben wie im Methan. Bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen können die Elektronen so angeordnet sein wie in den gesättigten, z. B. im Benzol, seinen Derivaten und in konjugierten Systemen; sie geben dann die gleiche Wärmeentwicklung. Anders bei den Äthylenen, wo das zweite Elektronenpaar von beiden Kernen weggerückt ist in verschiedene Stufen, so daß Q = 26,05 · N + A wird, wenn A die Energie bedeutet, die nötig ist, um ein Elektronenpaar aus dem normalen Valenzniveau in die betreffende Stellung zu bringen. A = 13 Cal. Für Alkohole, Ketone, Phenole, Amine und Nitroverbindungen gelten ähnliche Formeln. — M. V. Jonescu und Mitarbeiter<sup>13</sup>) haben gezeigt, daß das Absorptionsspektrum eines Chromogens durch Einführung von koordinativ ungesättigten Gruppen verändert wird. Da nach Stark die Eigenschaften einer Substanz von der Struktur des Valenzfeldes abhängen, mußten auch die chemischen Eigenschaften einer Reihe von Substanzen mit demselben Chromogen gleichzeitig mit der Aktivität des am Chromogen hängenden Substituenten wechseln. Diese Schlußfolgerung wurde in der Klasse der Carbindogenide I nachgeprüft, insbesondere wurde untersucht, wie deren Additionsvermögen sich gegenüber



Malonester mit der Variierung des Radikals R ändert. Nach dem Charakter der Absorptionsspektren lassen sich die Verbindungen I in zwei Gruppen einteilen: 1. in solche, deren Absorptionskurven beim Konzentrationsmaximum unterhalb 4800 Å liegen, die mit R = Phenyl, p- und m-Tolyl und p-Acetoxyphenyl; 2. solche, deren Absorptionskurven 4800 Å überschreiten, die mit R = p-Anisyl, 3,4-Methyldioxyphenyl und p-Dimethylaminophenyl. Nur Verbindungen der 1. Gruppe liefern Malonesteradditionsprodukte vom Typus II. Dieser Unterschied wird damit erklärt, daß die koordinativ ungesättigten Gruppen —OCH<sub>3</sub>, —O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, —OH und —N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gleichzeitig mit der bathochromen Wirkung auf das Chromogen auch dessen Additionsvermögen verändert haben. Die noch aktiveren Methylenverbindungen Indandion und Dimethyl-dihydroresorcin werden auch von Carbindogeniden mit R = p-Anisyl und p-Oxyphenyl addiert. — Von allen ungesättigten, organischen Verbindungen sind nur  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone und Säureester imstande, Malonester und ähnliche Stoffe zu addieren. Zum Verständnis dieser Erscheinung stellt Jonescu folgende Leitsätze auf: 1. Unsymmetrische, heterogene, konjugierte Systeme können Substanzen mit aktiver Methylengruppe in derselben Weise addieren wie Wasserstoff, Chlor usw.; 2. die Art der Addition der beiden heterogenen Komponenten wird bestimmt durch a) die Affinitäten dieser Komponenten, b) die wirksamen Angriffspunkte des Systems, deren einer stets der Carbonylsauerstoff ist. Der einfachste Fall läßt sich folgendermaßen ausdrücken:



Beispiele dafür sind die Addition von Acetessigester und Malonester an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ester bzw. Ketone. Von komplizierteren Systemen, die bisher z. T. als von der Thiele'schen Theorie abweichend galten, werden sechs Fälle besprochen. — Bezuglich des Affinitätsgehalts von

<sup>13</sup>) Bulet. Soc. Stiinte Cluj 2, 280; 3, 18, 112, 250; Chem. Ztrbl. 25, I, 2221; 27, I, 600, II, 76.

Anisyl, Phenyl und Methyl haben M. Tiffeneau und J. Lévy<sup>14)</sup> folgende Beziehungen festgestellt:  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H} > 2\text{CH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H} > \text{CH}_3 + \text{H}$ . Für p-Toluol hat sich ergeben, daß dieser Rest dem  $\text{C}_6\text{H}_5$  überlegen ist insofern, als bei der Isomerisierung von 1-Aryl-2-dimethyl-äthylenoxyden eine Methylgruppe ihren Platz wechselt, wenn der Arylrest Anisyl oder Tolyll ist; ist der Arylrest jedoch Phenyl, so wandert er seinerseits an das 2-Kohlenstoffatom. Dagegen verhält sich p-Tolyll ebenso wie Phenyl bei der Dehydratation der Glykole, indem es selbst Stellungswechsel vornimmt. Bei der Addition von HOJ an p-Tolyldimethyläthylen gleicht es wieder dem Anisyl insofern, als das Jod an das dem Aryl entferntere Kohlenstoffatom geht. — H. Scheible<sup>15)</sup> bringt einen interessanten Beitrag zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs; er beschreibt die Darstellung des (Na-Oxy)-Äthoxymethylen und des Kohlenoxyd-diäthylacetals. Ameisensäureester gibt in ätherischer Lösung mit Natriumäthylat das Natriumsalz des Orthoesters, das nach folgender Gleichung umgewandelt wird:  $\text{H} \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{O} \text{ Na} = \text{C}^{\text{II}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot (\text{ONa}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Dieses Produkt wird mit Wasser nach:  $\text{C}^{\text{II}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot (\text{ONa}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{NaOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  gespalten. Mit Bromäthyl reagiert die Verbindung nach den Gleichungen:  $\text{C}^{\text{II}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot (\text{ONa}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = \text{C}^{\text{II}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{OH} + \text{NaBr} + \text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}^{\text{II}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{OH} = \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Die Umwandlung in das Acetal gelingt aber über das Cl-Äthoxymethylen:  $\text{C}^{\text{II}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{Cl} + \text{Na} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 = \text{C}^{\text{II}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{NaCl}$ . —

Zur Entscheidung der Frage, ob die vier nichtionisierten Valenzen des Stickstoffs im Ammonium einen Tetraeder oder eine Pyramide bilden, untersuchten W. H. Mills und E. H. Warren<sup>16)</sup> die Spaltbarkeit des 4-Phenyl-4'-carboäthoxy-bis-piperidinium-1,1'-spirobromids in die aktiven Komponenten. Aus der Spaltbarkeit läßt sich theoretisch ableiten, daß die vier Valenzen tetraedrisch gerichtet sein müssen. — G. Mc. D. Bennett und A. L. Hock<sup>17)</sup> folgern aus ihren Versuchen für die Reaktion  $\text{R.S}(\text{CH}_2)_n\text{OH} + \text{HCl} \not\rightarrow \text{R.S}(\text{CH}_2)_n\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ , daß die Reaktionsfähigkeit in diesen Sulfiden sich folgendermaßen verhält:  $\alpha > \beta > \gamma > \delta$ . In der Valenzchemie der hochmolekularen, organischen Stoffe vertritt H. Staudinger<sup>18)</sup> die Auffassung, daß im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre bei den hochpolymerisierten Produkten sehr viele Grundmoleküle durch normale Valenzen aneinander gebunden sind. Als Beispiele werden Polyoxymethylen, Oxymethylen-diacetat, Oxymethylen-dimethyläther und Polycyclopentadien angeführt. Auf Grund ihres Verhaltens und der Röntgendiagramme konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß es sich bei den polymerisierten Stoffen um Betätigung von Hauptvalenzbindungen handelt. Ähnliche Ansichten vertreten K. H. Meyer<sup>19)</sup>, H. Mark<sup>20)</sup>, A. Bergmann<sup>21)</sup> und E. Waldschmidt-Leitz<sup>22)</sup>.

<sup>14)</sup> Bull. Soc. chim. France (4) 41, 416; Compt. rend. Acad. Sciences 184, 1465; Chem. Ztbl. 26, II, 921.

<sup>15)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 554; Chem. Ztbl. 27, I, 1571; Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1022; Chem. Ztbl. 26, I, 3532.

<sup>16)</sup> Journ. chem. Soc. London 127, 2507; Chem. Ztbl. 26, I, 1571.

<sup>17)</sup> Journ. chem. Soc. London 127, 477; Chem. Ztbl. 27, I, 2905.

<sup>18)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 3019; Chem. Ztbl. 27, I, 875.

<sup>19)</sup> Ztschr. angew. Chem. 41, 935; Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 5939, 1936; Chem. Ztbl. 28, I, 2574; II, 2654.

<sup>20)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2982.

<sup>21)</sup> Ebenda 59, 2973.

<sup>22)</sup> Ebenda 59, 3000. Vgl. Pringsheim, ebenda 59, 3008; Ztschr. angew. Chem. 41, 1305; Chem. Ztbl. 29, I, 743.

## 2. Nebenvalenzen.

Während die Hauptvalenzkräfte auf die Verschiebung von Elektronen zwischen den Atomen zurückgeführt sind, besteht über die Natur der intermolekularen Kräfte noch große Unklarheit. G. Weißberger und Mitarbeiter<sup>23)</sup> stellen ausgedehnte Untersuchungen an, um das Wesen der Molekülverbindungen zu klären. Auf das Vorhandensein von Molekülverbindungen wurde aus dem negativen Verlauf von Dampfdruckkurven gegenüber den berechneten Kurven geschlossen. Phenol, o,m,p-Kresol geben mit Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Aceton Molekülverbindungen, mit Chloroform jedoch keine. Das entgegengesetzte Verhalten tritt bei den alkylierten Phenolen zutage. Daraus ist zu schließen, daß die Nebenvalenzkräfte der Phenole sich auf drei Zentren lokalisieren lassen, und zwar auf den Phenolwasserstoff, den Phenolsauerstoff und den aromatischen Kern. Die Sonderstellung des Chloroforms geht deutlich daraus hervor, daß die Dampfdruckkurven des Tetrachlorkohlenstoffs und des unsymmetrischen Trichloräthylen mit Alkylphenolen sämtlich positiv verlaufen, und daß andererseits Pentachloräthan mit den obengenannten Lösungsmitteln Molekülverbindungen eingeht. Halogenphenole und mehrwertige Phenole wie Brenzcatechin, Resorcin und Pyrogallol verhalten sich wie Phenol selbst. Auch die Naphthole bilden Molekülverbindungen. Bei der Alkylierung von Brenzcatechin zu Guajacol bleibt das Restfeld erhalten, geht aber bei Überführung in Veratrol verloren. Einführung der Aldehydgruppe in o-Stellung zum Hydroxyl lähmst die Nebenvalenzkraft vollständig. Hydrierung vernichtet das Restfeld ebenfalls. — H. Heinboldt<sup>24)</sup> beschreibt ein neues Verfahren zur Bestimmung von Zustandsdiagrammen binärer Systeme, das mit sehr geringen Substanzmengen im Schmelzpunktbestimmungsapparat arbeitet. Es werden drei Fälle diskutiert: 1. die Komponenten bilden keine Verbindung; 2. sie bilden eine homogen schmelzende Verbindung; 3. sie bilden eine inhomogen schmelzende Verbindung. Bei Stoffen, die im festen Zustande ineinander unlöslich, deren Schmelzen nur begrenzt mischbar sind, erhält man Diagramme mit mehr oder weniger ausgedehnten Mischungslücken. Sind in einem System die festen Stoffe ineinander löslich, so daß es zur Bildung von Mischkristallen kommt, so ergeben sich je nach dem Grad der Löslichkeit ineinander nach Rozeboom<sup>25)</sup> fünf Typen von Zustandsdiagrammen, denen Heinoldt einen sechsten Typus von Rueer<sup>26)</sup> hinzufügt. Soliduskurve und Auftaukurve sowie auch Liquiduskurve und Schmelzkurve müssen zusammenfallen, eine Forderung, die die praktischen Resultate auch erfüllen. — Auf demselben Gebiete liegen auch die Untersuchungen von R. Kreemann und Mitarbeitern<sup>27)</sup> über den Einfluß der Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. Die Ermittlung der Zustandsdiagramme von Azobenzol mit organischen Säuren ergibt, daß Azobenzol mit Benzoesäure, Zimtsäure, Salicylsäure, Essigsäure usw. keine Verbindungen im festen Zustand eingeht, es konnten nur Eutektika festgestellt werden. Dieselben Säuren liefern mit Aminen wie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin, p-To-

<sup>23)</sup> Monatsh. Chem. 45, 187, 413, 425, 449; 46, 1, 47, 57, 157, 167, 281, 291, 295, 301, 471, 483; Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 325, 333; 153, 33, 41; Chem. Ztbl. 25, I, 1707, 2625; 26, I, 2454, 2455, 2792; 26, II, 1032, 1611, 1612; 25, II, 1426; 26, I, 1978/79, 2302/03.

<sup>24)</sup> Journ. prakt. Chem. (2) 111, 242; 113, 199; Chem. Ztbl. 26, I, 2069, 2873; 26, II, 1113.

<sup>25)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 30, 385. <sup>26)</sup> Ebenda 59, 4.

<sup>27)</sup> Monatsh. Chem. 46, 171, 177, 193; Chem. Ztbl. 26, I, 2093.

luidin, Anilin, den drei Phenylendiaminen und mit Harnstoff teils Eutektika, teils Verbindungen. Von den aromatischen Aldehyden bildet Zimtaldehyd mit den beiden Naphthalolen sowie mit o-Nitrophenol keine Verbindungen, wohl aber mit m- und p-Nitrophenol, Brenzcatechin und Resorcin. Die Neigung des Salicylaldehyds zur Bildung von Verbindungen mit Phenolen ist erheblich geringer. Meist entstehen Eutektika, erst mit Pikrinsäure bilden sich Verbindungen 1:1 und 1:2 Mol. Aldehyd. Dieses Verhalten stimmt mit den obenerwähnten Feststellungen Weißenbergers über den Salicylaldehyd vollkommen überein. — In einer zusammenfassenden Darstellung hebt P. Pfeiffer<sup>28)</sup> die Bedeutung der Koordinationslehre für die organische Chemie hervor. Besondere Berücksichtigung erfahren die inneren Metallkomplexe der natürlichen organischen Farbstoffe Chlorophyll, Hämoglobin, Thuracin und deren Muttersubstanz, das Äthioporphyrin. Dann werden die reinen organischen, assoziativen Molekülverbindungen besprochen, besonders Hypnal, Trigemmin, Kompral und Veramon, ferner die Verbindungen von Sarkosinanhydrid und Tryptophan und diejenigen des Digitonins. Schließlich wird auf die Bedeutung der organischen Molekülverbindungen für die Adsorptionstheorie in ihrer Anwendung beim Gerben, Färben, bei den Verbindungen der Enzyme mit ihren Substraten und für die Jodstärke hingewiesen. — Organische Molekülverbindungen, in denen ein Molekül als Koordinationszentrum fungiert, entdeckte H. Reinhboldt<sup>29)</sup> in den Molekülverbindungen der Desoxycholsäure und Apocholsäure mit verschiedenen Fettsäuren. Die Gallensäuremoleküle sollen sich um die Fettsäuremoleküle als Koordinationszentrum gruppieren. Bei der Untersuchung der gesamten Reihe der Paraffincarboncholsäuren wurden die bestimmten Koordinationszahlen 1, 3, 4, 6, 8 gefunden. Molekülverbindungen dieses Typus werden als Molekülverbindungen höherer Art bezeichnet.

### 3. Radikale.

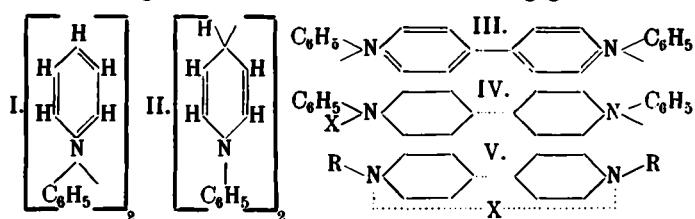
Das Auftreten freier Radikale bei chemischen Umsetzungen studierten H. Wieland und Mitarbeiter<sup>30)</sup>. Acylazotriarylmethane mit aromatischen Acylen sind wesentlich unbeständiger als Arylazo-triarylmethane. Sie spalten unter primärer Bildung der freien Radikale Stickstoff ab und bilden Acyltriarylmethane oder Benzpinakoline nach der Gleichung:  $R_3C \cdot N = N \cdot COR' \rightarrow$

<sup>28)</sup> Naturwiss. 14, 1100 [1926]; Chem. Ztbl. 27, I, 833.

<sup>29)</sup> LIEBIGS Ann. 451, 256; Chem. Ztbl. 27, I, 1569.

<sup>30)</sup> LIEBIGS Ann. 446, 31, 49; 452, 1; Chem. Ztbl. 26, I, 1161, 1163; 27, I, 1448.

$R_3C \cdot COR' + N_2$ . Die Varierung des Radikals  $R'$  ergibt für  $R' = C_6H_5$ ,  $C_6H_5$  Zersetzung in  $(C_6H_5)_3C$  und ein tiefrotes Radikal, das sich mit  $(C_6H_5)_3C$  zum Pinakolin vereinigt. Ist  $R' = CH_3$ ,  $CH(CH_3)_2$ ,  $C(CH_3)_3$ , so erfolgt auch hier Spaltung, jedoch weniger leicht als bei aromatischen Radikalen. Es bilden sich karminrote Radikale, deren Existenz durch Bindung an Sauerstoff in Form der Diacylperoxyde nachgewiesen werden kann. — Die Bildung freier Ammoniumradikale beschreiben E. Weitz und Mitarbeiter<sup>31)</sup>. Im Gegensatz zu den betreffenden N-benzyl- und N-alkylverbindungen erwiesen sich die N-phenylpyridiniumradikale als „edler“. Beim bis-N-phenylpyridinium ist der Radikalcharakter entschieden weniger ausgeprägt. N-phenylpyridiniumchlorid wird bei der Reduktion in die „Leukoverbindung“ bis-N-phenylpyridinium I bzw. N,N-diphenyl-tetrahydropyridyl II übergeführt. Diese Leukoverbindung geht bei be-



schränktem Luftzutritt in das rote Kristalle bildende Radikal N,N-diphenyl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridinium über. Im Gegensatz zu Emmert<sup>32)</sup>, der in den tiefgefärbten Verbindungen dimere Chinhydrone sieht, konnte Weitz be- weisen, daß die erhaltenen Halogenverbindungen tatsächlich monomolekulare Mono- oder Subhalogenide IV bzw. V sind. Weitz und Mitarbeiter verallgemeinern ihre Ergebnisse dahin, daß sie sagen, alle merichinoiden Salze seien monomolekular als Radikale zu formulieren, die ihnen zugehörigen „Chinhydrionbasen“ dagegen bi- molekular.

A. Löwenbein und Mitarbeiter<sup>33)</sup> haben sich mit den Farberscheinungen beschäftigt, die beim 2,2'-Dioxytetraphenyl-bernsteinsäure-bislacton in Lösung bei höherer Temperatur auftreten. Die Radikallösung folgt nicht dem Beerschen Gesetz, denn die Farbintensität in siedendem Äthylenbromid nimmt beim Verdünnen stark zu. [A. 82.]

(Fortsetzung folgt.)

<sup>31)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 159; 59, 432, 2307; 60, 545, 1203; Chem. Ztbl. 24, I, 777; 26, I, 2795, II, 2711; 27, I, 2296, II, 244.

<sup>32)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 156; Chem. Ztbl. 24, I, 777.

<sup>33)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 601, 2643; Chem. Ztbl. 25, I, 1988; 26, I, 1155.

## Hochtemperaturtechnik und neue Fluoride.

(Vorführungen und Versuche.)

Von Prof. Dr. O. RUFF.

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Breslau.  
(Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau, 23. Mai 1929.)

(Eingeg. 22. Mai 1929.)

Die Kenntnis der bereits veröffentlichten Arbeiten darf als bekannt vorausgesetzt werden. Was an Neuem hinzugekommen ist, wird nur soweit geschildert, als es zum Verständnis der im nachstehenden geschilderten Vorführungen und Versuche notwendig ist.

Im Gebiet hoher Temperaturen habe ich gemeinsam mit Hans Müller die Dampfdrucklinien von Eisen, Kobalt und Nickel so genau als möglich ermittelt. Das beistehende Diagramm (Abb. 1) zeigt das Ergebnis der Messungen.

Soweit die Literatur bereits Angaben zu diesem Diagramm enthält<sup>1)</sup>, stammt deren experimentelle

Grundlage von uns. Wir haben vor etwa 20 Jahren Näherungswerte der Temperaturen des Siedens dieser Metalle unter etwa 30 mm Druck veröffentlicht, die wir beim Studium ihrer Löslichkeitslinien für Graphit beobachtet hatten<sup>2)</sup>. Eine Nachprüfung war nötig. Sie geschah in unserem geschlossenen Kohlenrohrwiderstands-

<sup>1)</sup> Russell W. Miller, Ind. Engin. Chem. 34/35, 17 [1925]. Zwicker, Physica Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde 7, 241 [1928].

<sup>2)</sup> Ruff u. Bormann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 88, 386, 397 [1914]. Ruff u. Keilig, ebenda 88, 410 [1914].