

0.4251 g Sbst.: 0.4730 g AgCl.

$(C_7H_9N.HCl)_2 + HCl$ . Ber. Cl 28.9. Gef. Cl 27.52.

#### Chinolin und Acetylchlorid.

Werden die beiden gereinigten und sorgfältig getrockneten Verbindungen in absolut-ätherischer Lösung vermischt und im zugeschmolzenen Rohr bei niedriger Temperatur aufbewahrt, so findet nach längerer Zeit eine Ausscheidung von feinen, farblosen Kryställchen statt, deren Zusammensetzung der einer Verbindung von Chinolin und Acetylchlorid entspricht. Die Verbindung ist unbeständig und zerflüsslich, giebt leicht Acetylchlorid ab und zersetzt sich mit Wasser unter Abscheidung von Chinolin.

0.3042 g Sbst.: 18.75 ccm N (18°, 750 mm). — 0.1389 g Sbst.: 0.0926 g AgCl.

$C_9H_7N.C_2H_3OCl$ . Ber. N 6.76, Cl 17.07.

Gef. » 7.03, » 16.48.

#### Chinolin und Benzoylchlorid.

Benzoylchlorid verhält sich gegen Chinolin ganz ähnlich wie Acetylchlorid. Die Doppelverbindung ist im Vacuum unzersetzt destillierbar (Sdp. 105° bei 12 mm Druck). Sie ist ungemein hygroskopisch und färbt sich an der Luft dunkelroth.

0.2428 g Sbst.: 0.1313 g AgCl. — 0.3271 g Sbst.: 14.3 ccm N (17°, 748 mm).

$C_9H_7N.C_6H_5COCl$ . Ber. Cl 13.17, N 5.2.

Gef. » 13.35, » 5.0.

Bei der Behandlung mit Wasser tritt Benzoësäureanhydrid neben Benzoylchlorid, Chinolin und Chinolinchlorhydrat als Zersetzungsproduct auf.

### 335. Arthur Michael: Ueber das Vertheilungsprincip.

(Eingegangen am 2. Juni 1906.)

In der organischen Chemie giebt zwar die jetzige Theorie Aufschluss über die Zahl und Structur der Isomeren, erklärt jedoch nicht, woher es kommt, dass Umsetzungen manchmal unter Bildung eines einzigen, manchmal von mehreren Derivaten verlaufen. Um diese Lücke auszufüllen, wurde das Vertheilungsprincip<sup>1)</sup> aus der anorganischen auf die organische Chemie übertragen, wodurch nicht nur ermöglicht wurde, die Anzahl der sich bildenden Isomeren vor-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem., N. F., 60, 341 [1899].

auszusagen, sondern auch ihre quantitativen Entstehungsverhältnisse annähernd abzuschätzen.

Dem Princip liegt die Voraussetzung zu Grunde, dass die erste Phase eines jeden chemischen Vorgangs in der Bildung des Kekuleschen Polymoleküls<sup>1)</sup> besteht, bei dessen »Zerfall das schwächste mit dem stärksten Atom um den Affinitätsausgleich concurrirt, vorausgesetzt, dass es sich dabei um einen unter Entropievermehrung vor sich gehenden Zerfall handelt<sup>2)</sup>«. Je weiter der Entropiezuwachs bei zwei sich bildenden Molekülarten auseinander liegt, desto bedeutender muss der Unterschied in den Bildungsverhältnissen der entstehenden Isomeren ausfallen. Wenn es möglich wäre, den Entropiewechsel bei chemischen Umsetzungen festzustellen, so liesse sich ihr Verlauf auf Grund von Zahlenresultaten berechnen; indessen ermöglichen die Verhältnisse gerade bei den Reactionen isomerer und homologer Verbindungen relative Ausdrücke für die dabei stattfindenden Entropieänderungen zu ermitteln, wenn man nur solche Systeme mit einander vergleicht, deren Aggregatzustände vor und nach den Umsetzungen so ähnlich sind, dass die dadurch bedingten Energiewechsel als gemeinsame Factoren eliminirt werden können<sup>3)</sup>.

Nach van't Hoff<sup>4)</sup> ist die Gesamtverwandtschaft, welche zwei Atome im Molekül auf einander ausüben, in eine mittelbare, durch directe Bindung oder durch andere Atome vor sich gehende, und eine unmittelbare, räumliche Wirkung zu zergliedern. Bezeichnet man in einem Fettkörper von normaler Structur ein gewisses Atom mit Ziffer 1, so werden unsere jetzigen Kenntnisse über den gegenseitigen Gesamteinfluss, welcher von einem Atom gegenüber allen anderen Atomen im Molekül ausgeübt wird, am besten durch die folgende Stellungsscala der Atome dargestellt, wobei der Grad der Wirkung der Reihe nach abnimmt<sup>5)</sup>:

$$1-2-3-5-6-4-7-(9-10-11)-8.$$

Es ist ferner stets in Betracht zu ziehen, dass Atome oder Radicale, die direct verbunden sind, eine ungleich grössere, gegenseitige Wirkung ausüben, als solche, die nur in indirecter Beziehung stehen. Im Propylen z. B. ist die mittelständige Methingruppe bedeutend reicher an positiver Energie als die endständige; es verursacht deshalb bei der Anlagerung von Jodwasserstoff der Zutritt des Halogens

<sup>1)</sup> Lehrb. d. organ. Chem. 1, 142; Michael, diese Berichte 34, 4028 [1901].

<sup>2)</sup> Michael, diese Berichte 34, 4029 [1901].

<sup>3)</sup> In solchen Fällen lässt sich daher das Entropie- durch das Neutralisations-Gesetz (diese Berichte 38, 23 [1905]) ersetzen.

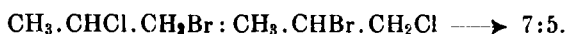
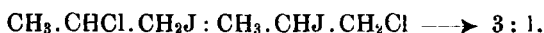
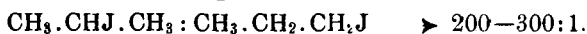
<sup>4)</sup> Ansichten über organ. Chemie 1, 284; 2, 252.

<sup>5)</sup> Vergl. Journ. für prakt. Chem., N. F., 60, 331, Fussnote 2.

an erstere und des Wasserstoffes an letztere Gruppe eine weit vollkommenere chemische Neutralisation als bei umgekehrter Anordnung. Auch der zweite der thermischen Factoren, die den Verlauf dieser Addition bestimmen, wirkt auf die Bildung des Isopropyljodids hin; denn in diesem Körper steht der negative Kern (CHJ) bedeutend mehr unter dem unmittelbaren Einfluss der positiven Kohlenwasserstoffgruppen, als im Propyljodid<sup>1)</sup>. Obwohl demnach die weitaus vorwiegende Entstehung des Isopropyljodids vorauszusehen wäre, sollte jedoch nebenbei etwas Propyljodid als exothermisches Zerfallsproduct des »grossen« Moleküls gebildet werden; in der That zeigte es sich, dass dasselbe in zurücktretendem Verhältniss entsteht<sup>2)</sup>.

Im Bildungsverhältniss der Isomeren lässt sich eine Verschiebung auf dreierlei Weise erzielen:

A) Durch Anwendung eines Addenden, dessen Theile polarisch von denen des Jodwasserstoffes verschieden sind. Je näher die Theile des Addenden in ihrem chemischen Charakter stehen, desto näher muss das Verhältniss der Entropiezunahme bei der Bildung der Isomeren zusammenfallen. Diese Frage ist früher<sup>3)</sup> experimentell untersucht worden. Als z. B. Jodwasserstoff, Chlorbrom und Chlorjod an Propylen addirt wurden, ergab sich als Resultat:



B) Bei der Anwendung desselben Addenden, aber Zunahme der Ungesättigtheit bei den in Frage kommenden Kohlenstoffatomen. Nach Thomson<sup>4)</sup> hat die chemische Natur der Base einen Einfluss auf das Theilungsverhältniss derselben gegen Schwefel- und Salpetersäure; mit Zunahme der Alkalität fällt dasselbe zu Gunsten der stärkeren Säure aus<sup>5)</sup>. Dieses Verhältniss entspricht dem von Propen und Propin gegenüber demselben Addend, denn die Entropiezunahme ist stets grösser bei einem Acetylen-, als beim entsprechenden Aethylen-derivat. Es wurde dieser Schluss, wie unten mitgetheilt ist, durch eine Untersuchung in der Hexylreihe experimentell bestätigt

<sup>1)</sup> »Die Bildungswärme von organischen Isomeren der Fettreihe, die einen negativen Kern gemeinsam haben, ist um so grösser, je bedeutender der gesammte, mittelbare oder unmittelbare Einfluss ihrer positiven Kohlenwasserstoffgruppen auf diesen Kern ist.« (Journ. für prakt. Chem., N. F., 68, 499).

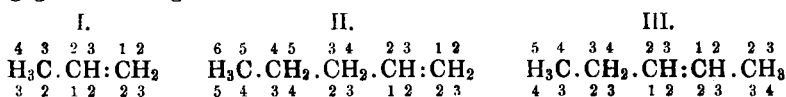
<sup>2)</sup> Michael und Leighton, Journ. für prakt. Chem. 60, 446 [1899].

<sup>3)</sup> Ibid. 448.

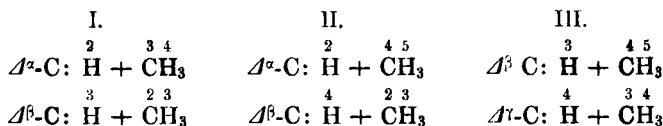
<sup>4)</sup> Pogg. Ann. 135, 497.

<sup>5)</sup> Die gleiche Folgerung ergiebt sich aus den Untersuchungen von Potilitzin, Ueber die gegenseitige Verdrängung von Halogen aus Metallhaloïden.

C) Durch Anwendung desselben Addenden, aber anstatt Propen eines durch Ersatz von Wasserstoff durch ein organisches Radical daraus erhaltenen Derivats. Der Einfluss des Substituenten auf den Verlauf der Addition ist je nach seiner chemischen Natur und seiner Stellung gegen das ungesättigte Kohlenstoffsystem verschieden. Als Beispiel soll die Anlagerung von Jodwasserstoff an Propyl- und *symm.* Methyl-äthyl-Aethylen mit der an Propylen vom Standpunkt des Vertheilungsprincips besprochen werden. Beziffert man die beiden ungesättigten Kohlenstoffatome in diesen Körpern nach ihrer Stellung gegen die übrigen Atome in den Molekülen:



und lässt aus beiden Reihen diejenigen Atome weg, die als gleichwirkend auf das Entropieergebniss angenommen werden dürfen, so erhält man folgendes Resultat:



Beim Propylen (I) wie beim Propyläthylen (II) handelt es sich um den Unterschied des Einflusses einer unmittelbar und mittelbar verbundenen Methylgruppe auf die ungesättigten Kohlenstoffatome; es muss sich daher das Halogen vorwiegend an  $\Delta^\beta\text{-C}$  anlagern. Jedoch sollte wesentlich mehr vom normalen Jodid bei II (vielleicht 5 pCt.) als bei I entstehen; denn nach der Scala des Gesamteinflusses steht das  $\Delta^\alpha\text{-C}$  in II in einer weniger einflussreichen Stellung (4 resp. 3) als in I gegenüber dem negativen Kohlenstoff und in einer einflussreicheren (5 resp. 4) gegenüber den positiven Wasserstoffatomen der Methylgruppe. Im *symm.* Methyläthyläthylen (III) handelt es sich um den Unterschied in der Wirkung von nur indirect verbundenen Atomen auf die ungesättigten Kohlenstoffatome; daher müssen die Entstehungsverhältnisse der isomeren Jodide viel näher zusammen liegen, als in den vorher besprochenen Additionen. Trotzdem muss sich bedeutend mehr von 2- als von 3-Jodpentan bilden, denn für  $\Delta^\beta\text{-C}$  stehen die Wasserstoffe in der verhältnissmässig wichtigen 3- und 5-Stellung und Kohlenstoff in der relativ unbedeutenden 4-Stellung, während für  $\Delta^\alpha\text{-C}$  diese Verhältnisse gerade umgekehrt sind<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Neue Untersuchungen über Additionen an Hexen-2 und Hexin-2, die im Anschluss an diese Erörterungen mitgetheilt sind, bestätigen diese Betrachtungsweise. Auch aus Penten-2 und Pentin-2 entstehen Gemische der isomeren, secundären Derivate, worüber später Mittheilungen folgen sollen.

Wie die Additions-, so sind auch die Polymerisations-Vorgänge<sup>1)</sup> leicht vom Standpunkt des Vertheilungsprincips zu verfolgen. Complicirter jedoch sind die beiden anderen organischen Hauptprocesse, nämlich die der Substitution und die der Abspaltung. Dabei können zwei neue Factoren auftreten: erstens die Energie, welche zur Trennung von Atomen im organischen Moleküle nothwendig ist, und zweitens die Affinitätsverhältnisse zwischen diesen Atomen und denen des angreifenden Reagens. Derartige Reactionen kann man auch nach dem Vertheilungsprincip behandeln, wenn folgender Satz angewendet wird:

D) Der Ersatz eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms durch ein Radical veranlasst eine relative Vermehrung der positiven oder negativen Energie in den übrigbleibenden Atomen im Molekül, je nachdem das eingeführte Radical eine positive oder negative Wirkung im Vergleich zum ersetzten Wasserstoff<sup>2)</sup> besitzt. Handelt es sich um eine positive Wirkung, so wird die Haftenergie der Kohlenstoffatome zu solchen Atomen vermehrt, die zum Kohlenstoff relativ negativ sind, dagegen wird sie zum relativ positiven Wasserstoff vermindert. Die Einführung eines relativ negativen Radicals vermindert die Haftenergie des Kohlenstoffs zu sämtlichen Atomen im Moleküle.

Um die Brauchbarkeit dieser Betrachtungen bei organischen Untersuchungen klarzustellen, wurden einige, zum Theil mehrfach untersuchte Probleme von den neuen Gesichtspunkten aus experimentell bearbeitet. Das Vertheilungsprincip gewährt aber nicht nur ein Mittel, den Verlauf organischer Umsetzungen weit mehr als früher in's Detail theoretisch zu verfolgen, sondern es wird auch mit dem Beweis, dass die Entstehungsverhältnisse von Isomeren in hohem Grade von der mittelbaren, intramolekularen Wirkung der Atome abhängig sind, ein experimenteller Weg vorgezeichnet, um eine zutreffende Vorstellung<sup>3)</sup> von

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem., N. F., 60, 437–443 [1899].

<sup>2)</sup> Nur in diesem Sinne ist es statthaft, von einem positiven oder negativen Radical zu sprechen; denn dieselbe Gruppe kann, je nach ihrer Stellung im Molekül, eine positive oder negative Wirkung auf ein gewisses Atom ausüben. So tritt z. B. bei den normalen Fettsäuren gegen den Carboxylwasserstoff  $\overset{4}{\text{C}}\overset{5}{\text{H}}_3$  als stark positiv im Vergleich zum  $\overset{4}{\text{H}}$ , dagegen  $\overset{6}{\text{C}}\overset{7}{\text{H}}_3$  als schwach negativ im Vergleich zum  $\overset{6}{\text{H}}$  auf, da der Einfluss von einem Kohlenstoffatom in der einflussreichsten 6-Stellung den von drei Wasserstoffatomen in der relativ unbedeutenden 7-Stellung überwiegt (vergl. ibid. 334).

<sup>3)</sup> Vergl. diese Berichte 39, 211 (Fussnote).

der Anordnung der Atome im Raume zu gewinnen. Auch kann nicht genügend betont werden, dass zum Fortschritt der Theorie eine möglichst quantitative Ausarbeitung von einfachen organischen Reactionen, sowie eine Vervollkommnung von Methoden, die darauf hinarbeiten, unerlässlich ist.

Tufts College, Mass. U. S. A.

### 336. Arthur Michael: Ueber den Verlauf der Addition von Wasser an Hexin-2.

[Erste Mittheilung zur Kenntniss der Anwendung des Vertheilungsprincips.]

(Eingegangen am 2. Juni 1906.)

Durch Behandlung von Hexin-2 mit Schwefelsäure erhielt Faworsky<sup>1)</sup> ein Hexanon, welches für Methylbutylketon gehalten wurde, da es ungefähr den angegebenen Siedepunkt besass und einen Niederschlag mit Natriumbisulfid lieferte. Zergliedert man Hexin-2<sup>2)</sup>,

$\overset{5}{\text{CH}_3}.\overset{4}{\text{CH}_2}.\overset{3}{\text{CH}_2}.\overset{2}{\text{C}}:\overset{1}{\text{C}}.\overset{2}{\text{CH}_3}$ , in Betreff der Stellung der ungesättigten

Kohlenstoffatome gegenüber den übrigen Atomen im Molekül und lässt aus beiden Reihen diejenigen Atome weg, die entweder gleichwerthig sind, oder deren Werthe so nahe zusammenliegen, dass dadurch nur geringe Unterschiede in der Entropie der Reaction bedingt

werden, so ergibt sich, dass der Einfluss von  $\overset{3}{\text{H}}$  und  $\overset{5}{\text{CH}_3}$  auf  $\Delta^{\beta}\text{-C}$  und von  $\overset{5}{\text{H}}$  und  $\overset{3}{\text{CH}_3}$  auf  $\Delta^{\gamma}\text{-C}$  in Betracht kommt. Nach der Scala des Gesamteinflusses<sup>3)</sup> steht  $\Delta^{\beta}\text{-C}$  gegen das C-Atom der Methylgruppe in einer weniger einflussreichen Stellung als  $\Delta^{\gamma}\text{-C}$ , während dieses Verhältniss in Betreff ihrer positiven Wasserstoffatome gerade umgekehrt ist. Die fast ausschliessliche Bildung eines einzigen Ketons bei dieser Addition ist schon aus dem Grunde ausgeschlossen, weil es sich um die Differenz der Wirkung von nur mittelbar gebundenen Atomen auf die ungesättigten C-Atome des Hexins handelt. Offenbar kommt aber auf  $\Delta^{\beta}\text{-C}$  eine bedeutend positivere Wirkung als auf  $\Delta^{\gamma}\text{-C}$ ;

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem., N. F. 37, 428 [1888].

<sup>2)</sup> Der oben und untenstehende Index bedeutet die Stellung der betreffenden Atome gegen die ungesättigten C-Atome, wobei diese als I angenommen werden. Die Stellungen letzterer Atome im Molekül werden mit griechischen Buchstaben bezeichnet.

<sup>3)</sup> Seite 2139.