

Das seinerzeit¹⁾ von mir beschriebene Phenyl-*p*-tolyl-telluronium-oxyd schmilzt zwischen 154° und 155° unter vorhergehendem Sintern von 150° ab. Der Schmelzpunkt ist seinerzeit irrtümlich nicht angegeben worden.

Brüssel, am 19. Dezember 1916.

36 . H. Ley: Über den Sättigungszustand der Lückenbindung. I.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1916.)

I.

Der Zustand einer Äthylenbindung erfährt bekanntlich durch Substitutionen weitgehende Veränderung, was u. a. aus dem Verhalten der ungesättigten Verbindungen bei der Halogenaddition hervorgeht. Während Äthylen, die Alkylsubstitutionsprodukte, ferner Styrol, Stilben sowie Phenyl-stilben Brom addieren, erweist sich Tetraphenyl-äthylen hierzu nicht fähig. Einen ähnlichen Effekt wie die Phenylgruppe haben auch stark negativierende Gruppen wie Carboxyl, auch Phenylzimtsäure nimmt nur schwierig Brom auf.

Man hat versucht, diese Reaktionserschwerung durch die Annahme sterischer Hinderungen plausibel zu machen, allein eine restlose Erklärung der Tatsachen ist auf dieser Grundlage nicht möglich. In manchen Fällen dürfte eine andere Deutung zutreffen: bei gewissen Äthylenverbindungen erfährt nämlich der Sättigungszustand der Lückenbindung durch Substitutionen eine sehr erhebliche Änderung.

Dieser Nachweis wurde bei Stilben, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, und α -Methyl-stilben, $C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot C_6H_5$, erbracht, und zwar auf optischem Wege. Bekanntlich unterscheiden sich gesättigte und ungesättigte Verbindungen in charakteristischer Weise durch ihr verschiedenes Absorptionsspektrum; es war deshalb vorauszusehen, daß auch Unterschiede im Sättigungsgrade bei vergleichbaren ungesättigten Verbindungen, z. B. $R \cdot CH:CH \cdot R'$ und $R \cdot CX:CH \cdot R'$, durch ihr verschiedenes Absorptionsspektrum zum Ausdruck kommen würden.

Stilben besitzt ein tiefes Band bei $1/\lambda = 3400$ (rec. Å), das in 0.001-molarer Lösung zwischen 10 und 1 mm Schichtdicke erscheint (s. Fig. 1). Die Einführung einer Methylgruppe verändert die Absorptionskurve in zweifacher Weise: 1. tritt eine Verschiebung der anfänglichen kontinuier-

¹⁾ B. 49, 1620 [1916].

lichen Absorption nach Ultraviolett ein, 2. wird der Kopf der Bande in gleicher Richtung verschoben und nach Stellen höherer Konzentration

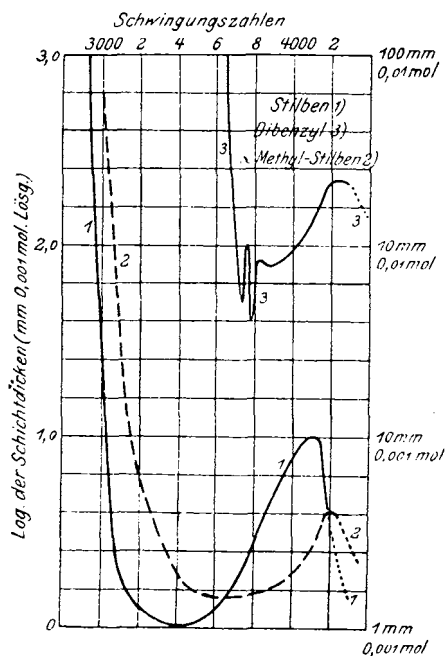


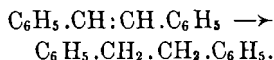
Fig. 1.

bindung weist zum Unterschied von der der Stilbene eine Auflösung in schmalere Banden auf.

Auch bei Phenyl-stilben, $C_6H_5.CH:C(C_6H_5)_2$, erleidet der Extinktionskoeffizient im Gebiete maximaler selektiver Absorption eine deutliche Schwächung bei gleichzeitiger Abnahme der Tiefe des Bandes; dagegen tritt nach längeren Wellen zu Verbreiterung der Bande auf. Es scheinen sich hier zwei Effekte über einander zu lagern: 1. die Verbreiterung der Bande nach Rot, die wahrscheinlich mit der Schwerkirkung des eingeführten Phenylrestes zusammenhängt, 2. die Verschiebung des Bodens der Bande nach höheren Schichtdicken, die eine Folge des größeren Sättigungszustandes des Phenyl-stilbens ist (vergl. die Beobachtungen über die Komplexbildung beim Phenyl-stilben).

Ferner wurde die optische Wirkung der Alkyle auf die Lichtabsorption der Zimtsäure studiert. Der Übergang: $C_6H_5.CH:CH_2 \rightarrow C_6H_5.CH:CH.CO_2H$ ist optisch dadurch gekennzeichnet, daß sich die Absorption nach längeren Wellen verschiebt, gleichzeitig ist in der

Extinktionskoeffizient an der Stelle maximaler Absorption wird durch die Einführung der Methylgruppe in α -Stellung verringert. Die Substitution durch diese anscheinend indifferente Gruppe hat optisch somit ähnliche — wenn auch quantitativ wesentlich schwächer ausgebildete — Wirkungen, wie die Überführung der ungesättigten Äthylenverbindung in den gesättigten Zustand:

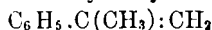


Hierüber belehrt sofort die Fig. 1, in der auch die Absorptionskurve des Dibenzyls aufgenommen ist. Die Kurve der gesättigten Ver-

Zimtsäure¹⁾ eine stark selektiv absorbierende Verbindung entstanden. α -Methyl-zimtsäure²⁾ (Schmp. 82°) absorbiert schwächer als Zimtsäure, der Boden des Bandes wird nach Ultraviolett verschoben, zugleich nimmt die maximale Absorption ab, und die Tiefe des Bandes wird geringer. β -Methyl-zimtsäure (Schmp. 98°) zeigt ähnliche Absorptionsverhältnisse wie die α -Verbindung; Einzelheiten derselben lassen sich exakt erst durch eine quantitative Methode festlegen. α -Phenyl-zimtsäure II.,

I. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{COOH}$,
 II. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{COOH}$,
 III. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$,
 IV. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{C}_6\text{H}_5$,
 verhält sich in optischer Beziehung zur Zimtsäure I. wie Phenylstilben IV zu Stilben III. Am langwelligen Ende absorbiert Phenylzimtsäure wesentlich stärker als die nicht substituierte Verbindung.

Die Absorptionsgrenzkurve des α -Methyl-styrols,



hat mit der des Styrols große Ähnlichkeit, ist aber bei höheren Schichtdicken um ca. 50 Einheiten (rec. Å) nach Ultraviolett verschoben. Auch in diesem Falle wirkt somit die Einführung eines Methyls hypsochrom, was früher anscheinend noch nicht beobachtet wurde.

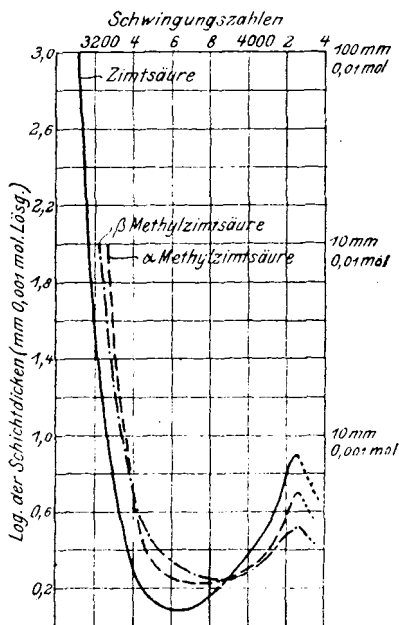


Fig. 2.

II.

Daß im Falle des α -Methyl-stilbens die Äthylengruppe in einem Zustande höherer Sättigung sich befindet, als im Stilben selbst, geht auch aus Beobachtungen auf dem Gebiete der Organo-Komplexverbindungen hervor, durch die das auf optischem Wege erhaltene

¹⁾ Über die Absorptionskurve s. Baly, Schaefer, Soc. 93, 1808.

²⁾ Die optische Anomalie zwischen Zimtsäure und der α -Methylsäure ist nicht auf sterischer Grundlage zu erklären, da beide konfigurativer vergleichbar sind. (Stoermer, A. 409, 50.)

Resultat eine willkommene Bestätigung findet. In Anlehnung an die Untersuchungen Werners¹⁾ fand sich im 1.3.5-Trinitro-benzol ein für den Nachweis des Sättigungszustandes der Äthylengruppe in den Stilbenen geeignetes Reagens. Trinitrobenzol gibt in chloroformischer Lösung mit Stilben eine intensiv gelbe Färbung; daß bei der Bildung der auch im festen Zustande isolierten Molekülverbindung die Äthylengruppe ausschlaggebenden Anteil hat, geht aus der Tatsache hervor, daß Dibenzyl mit dem Reagens keine Färbung erzeugt, auch nicht in konzentrierter Lösung. Werden gleiche Mole Trinitroverbindung und Stilben in inniger Mischung vorsichtig geschmolzen, so zeigen die flüssigen, heißen und die erstarrten, kalten Schmelzen folgende Farbverhältnisse:

		flüssig	erstarrt
Trinitrobenzol + Stilben		intensiv gelb	gelb
» + α -Methyl-stilben		gelb	schwach gelb
» + α -Phenyl-stilben		gelb	schwach gelb

Die Farben der flüssigen Gemische bei der Schmelztemperatur (ca. 90—120°) sprechen dafür, daß sämtliche Stilbene mit der Nitroverbindung Komplexe geben, daß aber nur die Grundsatzsubstanz beständige feste Verbindungen von gelber Farbe zu bilden vermag, die substituierten Stilbene erleiden in Form ihrer Molekülverbindungen beim Erstarrungsvorgange Dissoziation²⁾.

Aus den chloroformischen Lösungen der Komponenten ließen sich beim Stilben intensiv gelbe, einheitliche Krystalle von der Zusammensetzung $C_6H_5.CH:CH.C_6H_5, 2 C_6H_5(NO_2)_3$ isolieren³⁾. Unter den gleichen Bedingungen entstanden aus Trinitrobenzol und Methylstilben schwach gelbliche, fast weiße Krystalle, die Trinitrobenzol und Methylstilben etwa im Verhältnis von 6:1 enthalten und Gemische oder Mischkrystalle darstellen dürften.

Um einige zahlenmäßige Belege zu erhalten, wurden die Farbintensitäten der vorher erwähnten Lösungen quantitativ bestimmt und hierzu die Extinktionskoeffizienten ϵ der chloroformischen Lösungen bei blauem Licht ($\lambda = 0.436 \mu$) gemessen⁴⁾. Die Lichtabsorption wird

¹⁾ B. 42, 4324 [1909]; vergl. Ostromisslensky, B. 43, 197 [1910]. Die Molekülverbindungen besitzen um so tiefere Farbe, je ungesättigter der Kohlenwasserstoff ist

²⁾ Vergl. Schlenk, A. 368, 2.

³⁾ Diese Verbindung ist inzwischen von Pfeiffer (A. 412, 253) beschrieben; der Inhalt der interessanten Arbeit konnte nicht mehr berücksichtigt werden (Anm. bei der Korrektur.)

⁴⁾ Näheres s. z. B. B. 48, 70 [1915]. Eine eingehende Untersuchung der Absorptionsspektren der Nitroverbindungen mit Kohlenwasserstoffen ist in Angriff genommen.

fast ausschließlich durch die Komplexverbindung bedingt, da selbst konzentriertere Lösungen von Trinitrobenzol in Chloroform nur schwach farbig sind. Wie aus den Versuchen mit variabler Konzentration der Komponenten hervorgeht, ist die Molekülverbindung weitgehend dissoziiert. Die Messungen (s. folg. Tab.) bestätigen den qualitativen Befund: der Stilbenkomplex ist wesentlich stärker farbig als der der substituierten Verbindung. Wie vorauszusehen, geben auch andere Polynitroverbindungen wie Pikrinsäure und Trinitrotoluol ähnliche Verbindungen, und zwar treten bei der Grundsubstanz und den substituierten Stilbenen wieder die nämlichen Farbunterschiede auf. Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß die mit 2.4.6-Trinitrotoluol gebildeten Komplexe in Lösung viel hellere Farbe besitzen als die analogen Verbindungen mit Trinitrobenzol; eine ähnliche Beobachtung hat Werner¹⁾ bei Trinitro-mesitylen gemacht.

	Mole pro Liter		Mole pro Liter	ϵ
Trinitrobenzol	0.01	Stilben	0.01	0.069
Trinitrobenzol	0.01	Methylstilben	0.01	0.018
Trinitrobenzol	0.02	Stilben	0.02	0.27
Trinitrobenzol	0.02	Methylstilben	0.02	0.099
Trinitrobenzol	0.02	Phenylstilben	0.02	0.12
Trinitrotoluol	0.02	Stilben	0.02	0.06 ²⁾
Trinitrotoluol	0.02	Methylstilben	0.02	0.02 ²⁾

Auch das Lösungsmittel ist auf die Farbtintensität der Komplexe von Einfluß; die Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff sind wesentlich stärker farbig als die in Chloroform³⁾.

Die Konstitution dieser farbigen Verbindungen läßt sich befriedigend im Sinne der Theorie von Werner⁴⁾ bzw. Pfeiffer⁵⁾ erklären.

III.

Der bei Styrol und Stilben sowie der Zimtsäure beobachtete optische Effekt der Alkyle ist durchaus verschieden von demjenigen, den

¹⁾ B. 42, 4324 [1909].

²⁾ Die Absolutwerte sind wegen ihrer Kleinheit unsicher.

³⁾ Auch Kohlenwasserstoffe der Tolan-Reihe geben mit Trinitrobenzol farbige Lösungen. Für eine chloroformische Lösung, in der die Konzentration an Trinitrokörper und Tolan je 0.01-molar war, wurde ϵ :0.02 gefunden. Die wesentlich stärkere Färbung des Stilbenkomplexes im Vergleich zum Tolan hängt sicher damit zusammen, daß die dreifache Bindung einen höheren Sättigungsgrad darstellt als die doppelte, was übrigens aus optischen Beobachtungen schon früher gefolgert wurde (Ley und v. Engelhardt, Ph. Ch. 74, 31; vergl. Stobbe, B. 44, 1289 [1911]).

⁴⁾ B. 42, 4324 [1909]. ⁵⁾ A. 404, 1.

die Einführung dieser Gruppe in cyclische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Naphtalin u. a. ausübt¹⁾; hier findet, wie an einem umfangreichen Versuchsmaterial bewiesen werden kann, in der Regel eine Verschiebung bzw. Verbreiterung der Bande nach längeren Wellen statt. Dieser Effekt steht offenbar in Beziehung mit der Verstärkung des ungesättigten Charakters der Verbindungen, worauf optische und rein chemische Beobachtungen hinweisen. So fand Werner²⁾, daß Toluol mit Tetranitromethan eine tiefer farbige Lösung gibt als Benzol. Nach Pfeiffer³⁾ geht Hexamethyl-benzol mit Chloranil eine intensiv farbige Komplexverbindung ein. Auch das optische Verhalten dieses Kohlenwasserstoffs spricht für einen stark ungesättigten Charakter; nach früheren Messungen⁴⁾ erscheint die selektive Absorption des Hexamethyl-benzols bei wesentlich längeren Wellen und geringeren Schichtdicken als die des Benzols.

Der »sättigende« Einfluß, den das Methyl auf die Äthylenbindung im Stilben, Styrol sowie gewissen Derivaten ausübt, hängt sehr wahrscheinlich mit der direkten Verknüpfung des Benzolkernes und der

¹⁾ Auf eine Ausnahme von dieser Regel sei hingewiesen, weil ihr ein theoretisches Interesse zukommt, und sich von hier aus Einblicke in die Konstitution des Benzols eröffnen. Nach einem früheren Befunde (Ley und v. Engelhardt, Ph. Ch. 74, 55) absorbiert Dimethyl-*o*-toluidin, $C_6H_4(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_2$, wesentlich weniger als Dimethylanilin; hebt man die Wirkung der $N(CH_3)_2$ -Gruppe durch Salzbildung auf, so wird das optische Verhalten normal: salzsaures Dimethylanilin absorbiert, wie zu erwarten, etwas schwächer als das Chlorhydrat der homologen Base. Dimethyl-*p*-toluidin verhält sich dem Dimethylanilin analog. Eine Deutung dieser Tatsachen ist auf elektro-atomistischer Grundlage im Sinne Starks möglich. Danach erfahren die gelockerten Elektronen des Benzols durch gewisse reaktionsfähige Gruppen wie $N(CH_3)_2$ u. a. eine weitere Lockerung, wodurch die »Benzol-Lückenbindungen« in mehr oder weniger normale »olefinische Doppelbindungen« übergehen. Im Dimethyl-*o*-toluidin ist der Zustand der Lockerung teilweise aufgehoben, ähnlich wie durch den Eintritt des Methyls oder anderer Gruppen in die α -Stellung des Stilbens der Lockerungsgrad der Elektronen der olefinischen Äthylenbindung verringert ist. Diese Ansicht wird wieder durch Beobachtungen bei Komplexen bestätigt. Trinitrobenzol gibt mit Dimethyl-*p*-toluidin eine tiefviolette chloroformische Lösung; die feste Komplexverbindung ist von ähnlicher tiefdunkler Farbe und ähnlicher Beständigkeit wie die des Dimethylanilins. Zum Unterschied ist bei Dimethyl-*o*-toluidin die Neigung zur Bildung beständiger Komplexe mit Trinitrobenzol äußerst gering, auch ist die Farbe der Komplexe verschieden, wie durch eingehende optische Messungen dargestellt werden soll.

²⁾ Vergl. Fußnote 4 auf S. 247. ³⁾ Vergl. Fußnote 5 auf S. 247.

⁴⁾ Ley und v. Engelhardt, Ph. Ch. 74, 32. Die Versuche sind inzwischen fortgesetzt worden.

ungesättigten Gruppe zusammen. Bekanntlich haben v. Auwers und Eisenlohr¹⁾ festgestellt, daß die sogen. Exaltationen der Molrefraktion und -dispersion bei Stoffen mit konjugierten Doppelbindungen durch gewisse Substitutionen verringert werden. Die Frage, ob zwischen diesen optischen Erscheinungen und den in dieser Arbeit dargelegten spektroskopischen Anomalien ein Parallelismus besteht, soll erst später behandelt werden.

Die Veränderlichkeit des Sättigungszustandes einer Lückenbindung infolge von Substitutionen läßt sich valenzchemisch oder durch Annahme von Nebenvalenz-Äußerungen nicht darstellen; wohl aber gelingt es, auf elektro-atomistischer Basis im Sinne der Theorie von Stark²⁾ zu einer befriedigenden Deutung der Tatsachen zu gelangen, wie an anderer Stelle auseinandergesetzt werden soll.

Experimentelles.

Stilben wurde in guter Ausbeute nach Hell³⁾ erhalten. Zur Darstellung der Komplexverbindung mit Trinitrobenzol wurden gleichmolekulare Mengen der Komponenten in konzentriert chloroformischer Lösung vermischt. Die nach teilweisem Verdunsten des Lösungsmittels zuerst sich abscheidenden Nadeln stellen die Verbindung in ziemlich reinem Zustande dar.

0.1460 g Sbst.: 16.5 ccn N (17°, 759 mm).

$C_{14}H_{12}, 2C_6H_3(NO_2)_3$. Ber. N 13.86. Gef. N 13.29.

Die tiefgelben Nadeln schmelzen unscharf zwischen 115–120°.

α -Methyl-stilben erhielt ich aus dem nach Hell bzw. Klages⁴⁾ mit Hilfe von Benzylmagnesiumchlorid und Acetophenon dargestellten Carbinol, $C_6H_5.C(CH_3)(CH_2.C_6H_5).OH$. Werden reine Materialien angewendet, so stellt die zwischen 165° und 170° bei ca. 12 mm übergehende und sofort krystallinisch erstarrende Fraktion fast völlig reines Carbinol dar. Zur Überführung in das Stilben erwies sich folgende Methode geeignet: 23 g Carbinol wurden mit einer Mischung von 40 g Essigsäureanhydrid und 20 g Acetylchlorid 8–9 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Eintragen in Wasser und Behandeln mit Soda erstarrt das Stilben fast vollständig und braucht zur völligen Reinigung nur noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert zu werden. Schmp. 82°, Ausbeute etwa 18 g.

Eine Probe von reiner β -Methyl-zimtsäure verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Prof. Schroeter-Berlin.

¹⁾ B. 43, 806, 827 [1910].

²⁾ S. z. B. Prinzipien der Atomdynamik Bd. 2, woselbst weitere Literatur.

³⁾ B. 37, 453 [1904]. ⁴⁾ B. 37, 457, 1450 [1904]; 35, 2648 [1902].

Die Absorptionsmessungen wurden in bekannter Weise ausgeführt¹⁾; um den Einfluß des Lösungsmittels (Alkohol) gering zu machen, wurden möglichst geringe Schichtdicken angewendet.

Die Messungen am Stilben stimmen mit denen von Crymble, Stewart und Wright²⁾ sowie von Stobbe und Ebert³⁾ ungefähr überein. Nach meinen Beobachtungen besitzt Dibenzyl mehrere schmale Banden, während Stobbe und Ebert ein weniger differenziertes Absorptionsspektrum finden; ganz abweichend ist die Messung von Crymble, Stewart und Wright, die wahrscheinlich mit einem sehr unreinen Präparat von Dibenzyl gearbeitet haben. Die Versuche werden nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

37. Wilhelm Wislicenus und Karl Eble: Desmotrope Formen bei Oxalessigester-Derivaten, insbesondere beim Diphenyl-methyl-oxalessigester oder Oxal- β - β -diphenyl propionsäureester.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 8. Januar 1917.)

Oxalessigester ist noch nicht in desmotrope Formen zerlegt worden. Die scheinbare Isomerie, welche Michael und Murphy⁴⁾ beim Oxalessigsäure-dimethylester gefunden zu haben glaubten, und die sich lediglich auf Schmelzpunktsunterschiede gründete, ist inzwischen als nicht vorhanden nachgewiesen worden⁵⁾. Der Versuch, zwei Formen durch die verschiedene Art des Ansäuerns der Natriumverbindung (allmählicher Säurezusatz und plötzliches Übersäuern) zu erhalten, ist im hiesigen Laboratorium stets ergebnislos gewesen. Es fiel immer nur ein und derselbe Niederschlag aus, der in einem Röhrchen aus gewöhnlichem Glase den Schmp. 74–76° zeigte. Bei den Estern der Oxalessigsäure ist die Enolform so stark begünstigt, daß die Aussicht, eine Ketoform zu isolieren, nicht groß ist. Dies geht namentlich aus den physikalisch-chemischen Untersuchungen von Brühl⁶⁾, Drude⁷⁾ und Hantzsch und Meinke⁸⁾, sowie den chemischen Unter-

¹⁾ S. z. B. Ley, Konstitution und Farbe, 1911.

²⁾ B. 43, 1188 [1910].

³⁾ B. 44, 1289 [1911].

⁴⁾ B. 39, 203 [1906].

⁵⁾ Hantzsch, B. 48, 1419 [1915]; Dieckmann, B. 49, 2213 [1916].

⁶⁾ B. 27, 2378 [1894]; J. pr. 50, 176 [1894].

⁷⁾ B. 30, 940, 952 [1897].

⁸⁾ A. 405, 316, Anm. [1914]; B. 48, 1407 [1915].