

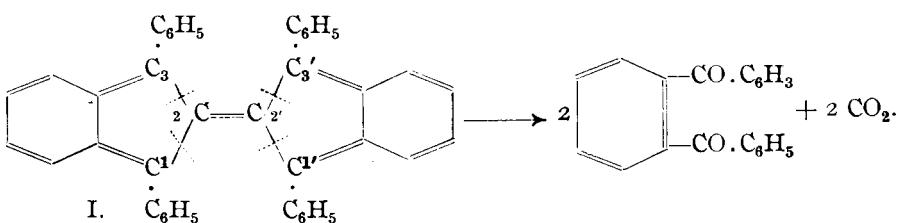
120. Alexander Schönberg: Über die Diradikal-Formel des Rubrens und über die Konstitution seines dissoziierbaren Peroxyds¹⁾.

(Eingegangen am 7. März 1934.)

Durch bedeutsame Untersuchungen einer Anzahl französischer Forscher liegt ein sehr umfangreiches experimentelles Material zur Chemie des Rubrens vor^{1a)}. Trotzdem ist es bisher nicht gelungen, für sein charakteristisches Derivat, nämlich für das dissoziierbare Rubren-peroxyd, eine Konstitutionsformel aufzustellen, obwohl bereits mehr als 15 Veröffentlichungen über diese Verbindung erschienen sind; das Gleiche gilt für eine Reihe seiner Umwandlungsprodukte. Auch ist es bisher nicht möglich gewesen, das merkwürdige Verhalten des Rubrens gegen Licht und Sauerstoff auf Grund seiner Konstitution zu erklären. Durch vorliegende Untersuchung sollen diese Lücken ausgefüllt werden.

Wiederholt sind das Rubren resp. sein dissoziierbares Peroxyd in Parallele gesetzt worden zum Hämoglobin resp. zum Oxy-hämoglobin²⁾, und diese angeblichen Beziehungen sind sicherlich die Ursache für das große Interesse, welches das Rubren gefunden hat. Mir erscheint es jedoch besser, die Chemie des Rubrens mit derjenigen „freier“ Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff und mit der Chemie valenz-tautomerer Verbindungen zu verknüpfen.

I. Die Formel des Rubrens (I) ist als gesichert anzusehen, sie ergibt sich u. a. aus der Bildungsweise, sowie aus seinem Verhalten bei der Oxydation mit Chromsäure:



Auch die orangefarbene Farbe des Rubrens, sowie seine Beständigkeit in festem oder gelöstem Zustand gegen Luft-Sauerstoff bei Dunkelheit sind im Einklang mit Formel I. Nicht läßt sich jedoch aus dieser Formel erklären, daß die Lösungen des Rubrens im Licht O_2 aufnehmen unter Bildung eines farblosen Peroxyds. Dieses verliert³⁾ in der Wärme O_2 und geht unter Ausstrahlung von Licht wieder in Rubren über.

Diese Phänomene seien wie folgt erklärt: Rubren (I) geht unter Aufnahme von Licht-Energie in eine aktivierte Form (II) über, diese, ein Di-

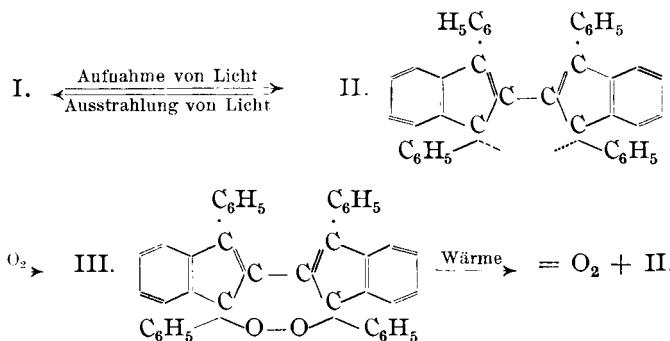
¹⁾ vergl. B. **64**, 2323 [1934].

^{1a)} Eine ausgezeichnete Zusammenstellung verdanken wir G. A. R. Kon.; vergl. Annual reports on the progress of chemistry for 1932. London 1933, herausgegeben von der Englischen Chemischen Gesellschaft.

²⁾ vergl. z. B. Ch. Moureu, Ch. Dufraisse u. L. Enderlin, Compt. rend. Acad. Sciences **188**, 1528 (C. **1929**, II 866), sowie Ch. Moureu, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 826 (C. **1929**, II 2784).

³⁾ Ch. Moureu, Ch. Dufraisse u. P. Marshall Dean, Compt. rend. Acad. Sciences **182**, 1584 (C. **1926**, II 1145), sowie Ch. Moureu, Ch. Dufraisse u. C. L. Butler, Compt. rend. Acad. Sciences **183**, 101 (C. **1926**, II 1275).

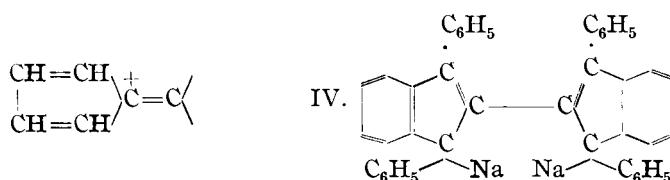
radikal, addiert (wie Triphenyl-methyl!) mit Hilfe der 3-wertigen Kohlenstoffatome Luft-Sauerstoff und bildet das Peroxyd III, das in Wirklichkeit ein Peroxido-1.1'-[rubren-dihydrid-(1.1')]- ist⁴⁾. In der Wärme gibt diese Verbindung O₂ ab und geht wieder in das Diradikal II über, welches sich dann von selbst unter Ausstrahlung von Licht-Energie in die normale Form (I) des Rubrens umlagert:



Diradikal-Formeln für ungesättigte Verbindungen sind wiederholt vorgeschlagen worden⁵⁾.

Über die Einwirkung von Natrium auf Rubren: Die Einwirkung von Na-Pulver auf Fulvene resp. Benzo-fulvene ist eingehend von W. Schlenk und E. Bergmann untersucht worden⁶⁾, welche ihre Erfahrungen wie folgt zusammengefaßt haben: Vor allem zeigt es sich, daß stets das angekreuzte Kohlenstoffatom der Fulven-Kette zur Alkalimetall-Aufnahme ganz außerordentlich geneigt ist.

Ganz im Gegensatz zu diesen Erfahrungen bildet Rubren⁷⁾ — ein Fulven-Derivat nach Formel I! — mit Na-Pulver die Anlagerungs-Verbindung IV. Deren Bildung läßt sich leicht erklären, wenn man annimmt, daß es sich nicht um die Einwirkung von Natrium auf ein System von Doppelbindungen handelt — wie dies bei den Untersuchungen von W. Schlenk und E. Bergmann der Fall ist —, sondern um eine Reaktion der 3-wertigen Kohlenstoffatome von II; danach läge ein ganz normal verlaufender Umsatz zwischen einem Diradikal und Natrium vor:



⁴⁾ Ein normales Rubren-peroxyd müßte Formel V haben.

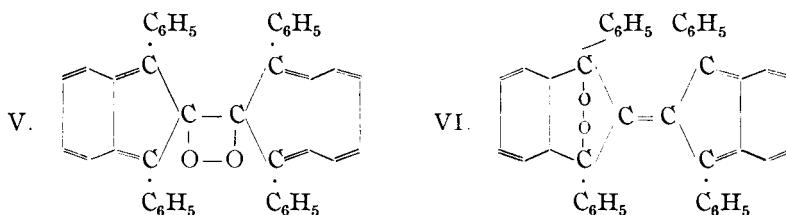
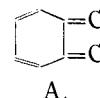
⁵⁾ vergl. z. B. W. Schlenk u. E. Bergmann, Ausführl. Lehrbuch d. Organ. Chemie, 1. Band, S. 520 (Leipzig u. Wien, 1932); Wittig u. Wiemer, A. 483, 147 [1930]; A. Schönberg, B. 66, 247 [1933]; C. K. Ingold u. P. G. Marshall, Journal chem. Soc. London 1926, 3080; auch auf die optischen Untersuchungen von Clar u. A. Burawoy sei verwiesen.

⁶⁾ W. Schlenk u. E. Bergmann, A. 463, 39, 59, 61 [1928], 479, 46 [1930].

⁷⁾ Dufraisse, Masumoto u. Buret, Bull. Soc. chim. France [4] 51, 74 [1932] (C. 1932, I 2468).

Konstitution und Farbe: Das Rubren besitzt 2-mal die Atomgruppierung A, dessen rote Farbe hierdurch erklärt wird.

Das dissoziierbare Peroxyd des Rubrens (III) ist farblos; farblos sind auch seine beiden, weiter unten beschriebenen Isomeren, sowie eine Anzahl von Verbindungen, welche man, vom dissoziierbaren Rubren-peroxyd ausgehend, durch Einwirkung von H_2 , MgJ_2 , HCl , sowie Grignardschen Lösungen erhalten hat. Alle diese Verbindungen dürfen wegen ihrer Farblosigkeit die Atomgruppierung A (s. o.) nicht enthalten. So kommen z. B. weder für das Rubren-peroxyd, noch für die isomeren Verbindungen die Formeln V und VI in Frage, an welche man sonst denken könnte.



II. Reaktionen des dissoziierbaren Rubren-peroxyds (III).

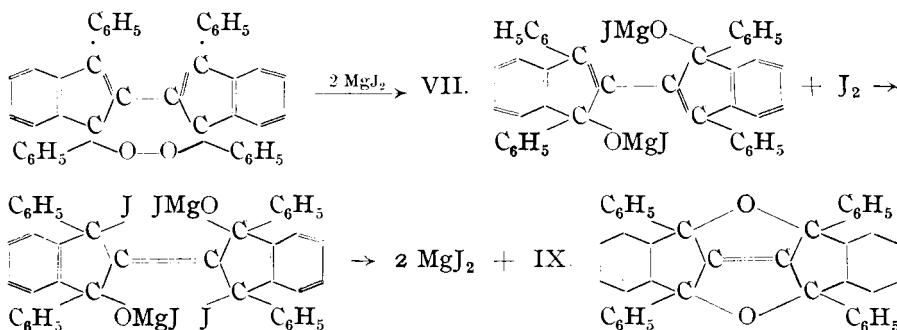
Formel III für Rubren-peroxyd steht im Einklang mit seiner Bildungsweise, Farblosigkeit und seinem Verhalten in der Wärme. Es bleibt zu zeigen, daß auch die sonstigen Eigenschaften des Rubren-peroxyds sich mit Hilfe dieser Formel erklären lassen. Dies ist tatsächlich der Fall.

In den folgenden Zeilen wird besprochen: a) Isomerisation des Rubren-peroxyds durch MgJ_2 , b) Isomerisation des Rubren-peroxyds durch HCl , c) Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Rubren-peroxyd, d) Einwirkung Grignardscher Lösungen auf Rubren-peroxyd.

Bei der Einwirkung einer ätherischen Lösung von MgJ_2 auf Rubren-peroxyd bildet sich eine farblose, nicht dissoziierende, isomere Verbindung, deren Konstitution (IX) feststeht⁸⁾; sie ist als Dioxido-1.1', 3.3'-[rubren-tetrahydrid-(1.1'.3.3')] zu bezeichnen, und wird gewöhnlich Iso-oxyrubren genannt. Bisher hat man noch nicht versucht, diese merkwürdige Umlagerung zu erklären. Gibt man dem dissoziierenden Rubren-peroxyd die Formel III, und berücksichtigt man die Erfahrungen, welche M. Gomberg und W. Bachmann⁹⁾ bei ihren Untersuchungen über die Einwirkung von MgJ_2 auf Peroxyde gesammelt haben, so läßt sich der Übergang von Rubren-peroxyd in IX leicht deuten:

⁸⁾ Charles Dufraisse u. M. Badoche, Compt. rend. Acad. Sciences **191**, 104 [1930].

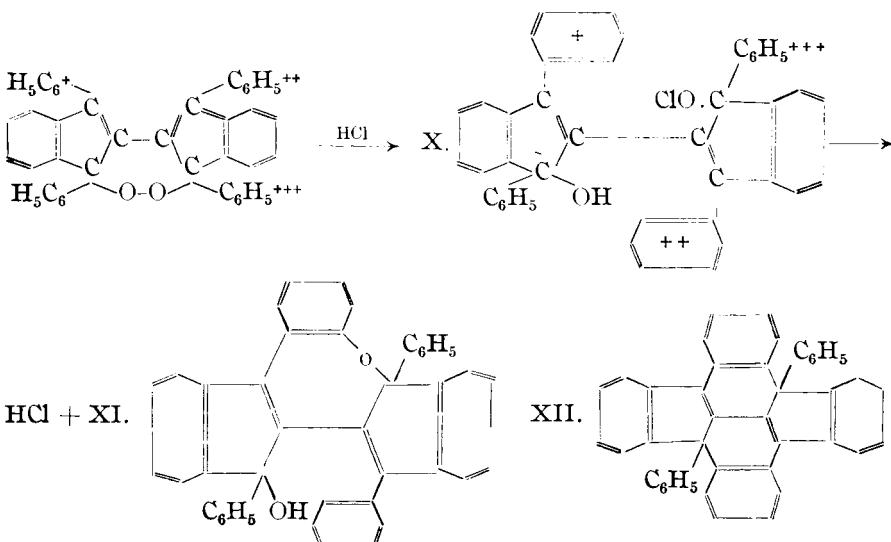
⁹⁾ M. Gomberg u. W. Bachmann, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2762 [1928]; **1928**, II 2647, fanden, daß Peroxyde mit MgJ_2 resp. $MgBr_2$ sich umsetzen. Es entstehen Organo-oxy-magnesiumhalogenide und J_2 resp. Br_2 . Sei A ein einwertiger organischer Rest, so gilt die Gleichung: $A.O-O.A + 2MgJ_2 = 2A.OMgJ + J_2$.



Nach dieser Auffassung reagiert das Rubren-peroxyd III mit MgJ_2 zuerst so, wie sich nach Gomberg und Mitarbeiter Peroxyde gegen diese Substanzen verhalten: unter Freimachung von J_2 bilden sich Organo-oxy-magnesiumjodide, in unserem Falle die Verbindung VII. Diese enthält ein System konjugierter Doppelbindungen, an welche sich J_2 zunächst in 1,4-Stellung zur Verbindung VIII addiert; hierauf findet Abspaltung von $2 MgJ_2$ statt.

Verbindung IX bildet sich übrigens auch, wenn man das Rubren-peroxyd (III) mit Grignardschen Lösungen behandelt. Da diese $MgBr_2$ bzw. MgJ_2 enthalten (Schlenk): $2 R.MgHg \leftrightarrow R_2Mg + Mg(Hg)_2$, so bedarf die Bildung von IX bei der Grignardierung von Rubren-peroxyd keiner näheren Erklärung.

Isomerisation des Rubren-peroxyds durch HCl : Behandelt man eine benzolische Lösung des Rubren-peroxyds III mit HCl , so lagert sich das Peroxyd in eine farblose Verbindung vom Schmp. 205° um. M. Enderlin¹⁰⁾, welcher diese Reaktion aufgefunden hat, äußert sich nicht über Konstitution und Bildungsweise des Produktes. Verfasser gibt ihr die Formel XI und deutet ihre Entstehung wie folgt:

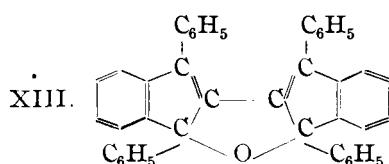


¹⁰⁾ Enderlin, Compt. rend. Acad. Sciences **197**, 691 [1933].

Nach dieser Auffassung wird zuerst die Bindung C—O—O—C des Peroxyds durch HCl gesprengt unter Bildung des Organo-Sauerstoffchlorids X; dieses stabilisiert sich durch HCl-Abspaltung zu XI (man vergleiche hiermit die Bildung von Organo-Schwefelchloriden aus Disulfiden und weiterhin die spontan verlaufende HCl-Abspaltung bei Organo-Schwefelchloriden unter Bildung heterocyclischer Systeme)¹¹⁾. Um die Übersicht über obige Formeln zu erleichtern, sind eine Anzahl identischer Phenylgruppen mit der gleichen Anzahl von Kreuzen versehen worden.

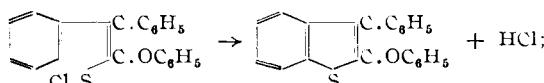
Formel XI erklärt sehr gut die Farblosigkeit und die chemischen Eigenarten der Verbindung vom Schmp. 205°: Sie spaltet im Gegensatz zum Rubren-peroxyd in der Wärme keinen Sauerstoff ab und entwickelt mit Grignard-Lösungen eine Gasmenge, welche einem beweglichen H-Atom entspricht. Außerdem ist es gelungen, durch einfache Reaktionen den Äther XI in den Kohlenwasserstoff XII überzuführen. Dies ist eine Stütze für die Richtigkeit der Formel XI, da in ihr das Gerüst der C-Atome, welches Formel XII zeigt, gleichsam vorgebildet ist.

Einwirkung von Zink und Eisessig auf Rubren-peroxyd. Sie führt zur Bildung der Verbindung XIII, deren Konstitution sichergestellt ist¹²⁾¹³⁾; über den Chemismus ihrer Bildung liegen keine Angaben vor. — Gibt man, mit dem Verfasser, dem Rubren-peroxyd die Formel III, so lässt sich obige Synthese leicht deuten: die Brücke $\geqslant c—o—o—c \leqslant$ des Peroxyds III wird durch H_2 in *statu nascendi* gesprengt¹⁴⁾, die beiden Spaltstücke $>C.OH$ $HO.C \leqslant$ reagieren miteinander unter Wasser-Abspaltung (Einwirkung des Eisessigs). Der Verbindung XIII, die ein Oxido-1,1'-[rubren-dihydrid-(1,1')] darstellt, ist der Name „Metruben“ gegeben worden¹²⁾.



Einwirkung Grignardscher Lösungen auf Rubren-peroxyd: Ein Produkt dieser Einwirkung wurde schon besprochen, es handelt sich um die Verbindung IX, welche auch bei der Behandlung von Rubren-peroxyd mit MgJ₂ entsteht. Ein zweites Produkt der Grignardierung haben Ch. Du-

¹¹⁾ A. Schönberg u. v. Vargha, B. **64**, 1391 [1931]:



vergl. auch Barger u. Ewins, welche Thionaphthen-Derivate aus Styrol-Verbindungen und Thionylchlorid erhielten, Journ. chem. Soc. London **93**, 2086 [1908].

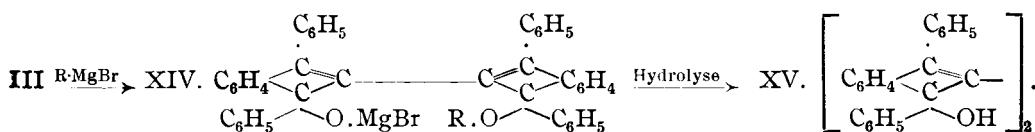
¹²⁾ Moureu, Dufraisse u. Enderlin, Compt. rend. Acad. Sciences **188**, 1528 [1929] (C. **1929**, II 866).

¹³⁾ Dufraisse u. Badoche, Compt. rend. Acad. sciences **191**, 104 (C. **1930**, II 1983).

¹⁴⁾ Man vergleiche: $(C_6H_5)_3C—O—O—C(C_6H_5)_3 \xrightarrow{H_2} 2(C_6H_5)_3C.OH$ (Wieland u. Müller, A. **401**, 242 [1913]).

fraise und M. Badoche¹⁵⁾ aufgefunden; die Konstitution XV ist sicher gestellt (die Dehydatisierung von XV führt je nach den Versuchs-Bedingungen zur Bildung von XIII bzw. XII), doch fehlen bisher Angaben über den Bildungs-Chemismus.

Wie Henry Gilman und E. Adams¹⁶⁾ festgestellt haben, verläuft die Grignardierung von Peroxyden nach folgendem Schema (A = einwertiger Rest): $A.O-O.A + C_6H_5.MgBr = A.O.MgBr + A.O.C_6H_5$ (B). Nimmt man mit dem Verfasser an, daß die Grignardierung von Rubren-peroxyd III analog B verläuft, so sollte der Äther XIV entstehen; dieser bildet sich wohl auch, aber bei Aufarbeitung des grignardierten Reaktionsgutes tritt Hydrolyse zu XV ein. Diese Verbindung ist nämlich als ein substituiertes Diphenyl-styryl-carbinol, $(C_6H_5)_2C(OH).CH:CH.C_6H_5$, aufzufassen, dessen Äther, wie die des Triphenyl-carbinols, bekanntlich sehr leicht hydrolytisch gespalten werden:



Institut für Medizin. Chem. d. Universität Edinburgh.

121. K. v. Auwers und H. Wunderling: Über die Claisenschen „Sesqui-oxime“ aus Oxymethylen-ketonen.

(Eingegangen am 8. März 1934.)

Bei seinen Untersuchungen über Oxymethylen-ketone fand Claisen, daß die Umsetzung dieser Körper mit Hydroxylamin einen sehr verschiedenartigen Verlauf nehmen kann, denn je nach den Versuchs-Bedingungen entstehen entweder normale Oxime oder „Sesqui-oxime“ oder Isoxazole oder Cyan-ketone. Unter Umständen können auch Gemische dieser Verbindungen auftreten. Als Sesqui-oxime bezeichnete Claisen Substanzen, die ihrer Zusammensetzung nach aus 2 Mol. Oxymethylen-keton und 3 Mol. Hydroxylamin hervorgehen. Die aus Benzoyl-acetaldehyd¹⁾ und aus Acetessigaldehyd²⁾, d. h. den Oxymethylen-Derivaten des Acetophenons und des Acetons, gewonnenen Vertreter dieser Körpergruppe sind hochschmelzende, schwerlösliche, indifferente Verbindungen; ihre Konstitution mußte Claisen „mangels jeglichen Anhaltspunkts“ unaufgeklärt lassen.

Die erste Vermutung über ihre Natur äußerte R. Schöll³⁾. Das Studium der aus α -Diketonen oder deren Monoximen mit salzaurem Hydroxylamin erhältlichen Substanzen hatte ihn zu dem Schluß geführt, daß diese Verbindungen Abkömmlinge von Isoxazolonen seien. Die, von ihm nicht selber untersuchten, entsprechend dargestellten Abkömmlinge der 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen aber glaubte er als Isoxazolin-Derivate auffassen zu dürfen.

¹⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **193**, 63 [1931] (C. 1931, II 2021).

¹⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2816 [1925] (C. 1926, I 919).

¹⁾ Claisen u. Stock, B. **24**, 137 [1891].

²⁾ Claisen u. Hori, B. **24**, 139 [1891].

³⁾ B. **30**, 1291f. [1897].