

313. H. N. K. Rördam: Die Waldensche Umkehrung vom Typus 1.

(Eingegangen am 15. August 1934.)

Die Valenzen des Kohlenstoffatoms sind bekanntlich durch zwei $2p$ -Elektronen und zwei $2s$ -Elektronen bedingt. Nach spontaner Abspaltung eines Radikals von einem Kohlenstoffatom wird daher immer mindestens ein Ligand zurückbleiben, dessen Bindung durch ein $2s$ -Elektron vermittelt wird. Wegen der Kugel-Symmetrie dieser Bindungsart wird ein Wechseln des Molekülrestes zwischen den beiden energetisch gleichwertigen, antipodischen Konfigurationen der d - und l -Form möglich sein¹⁾ und infolge der Wärme-Stöße der umgebenden Moleküle sogleich beginnen.

Das Zustandekommen dieser Wechsel zwischen d - und l -Form des Molekülrestes kann man sich entweder derart denken, daß ein durch $2s$ -Valenz gebundenes Radikal „pendel-artige“ Schwingungen ausführt, etwa wie dies durch Fig. 1 grob versinnlicht wird, oder aber man kann sich den Vorgang

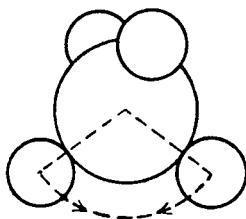


Fig. 1.

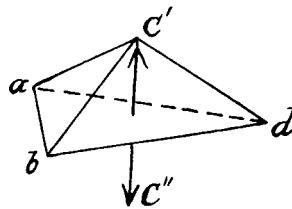


Fig. 2.

folgendermaßen vorstellen: Die Konfiguration des gebildeten Molekülrestes wird der Konfiguration des NH_3 -Moleküls sehr ähnlich sein, denn die Valenzwinkel des 3-wertigen N-Atoms sind nach den zuverlässigsten Bestimmungen²⁾ dem normalen Valenzwinkel des Kohlenstoffatoms fast völlig gleich.

Wie nun aus Absorptionsmessungen im Ultrarot hervorgeht³⁾, schwingt das N-Atom im NH_3 -Molekül zwischen 2 Gleichgewichtslagen, eine „oberhalb“, die andere „unterhalb“ der aus den H-Atomen gebildeten Ebene, wobei die beiden Lagen symmetrisch zu dieser Ebene sind. Die H-Atome führen außerdem Schwingungen aus, die nahezu in dieser Ebene liegen.

Diese Schwingungen des N-Atoms, deren Frequenz nach E. F. Barker⁴⁾ von der Größenordnung 10^{12} ist, werden als die Ursache der überaus leichten Racemisierbarkeit der asymmetrischen tertiären Amine angesehen⁵⁾, und entsprechende Schwingungen sind neuerdings von G. B. Bonino⁶⁾ als mögliche Erklärung für die Racemisierung von optisch aktiven Verbindungen, deren Asymmetrie auf einem asymmetrischen C-Atom beruht, vorgeschlagen worden. Es scheint aber, daß der Verfasser seine Erwägungen auf diesem Gebiete auf solche Fälle zu beschränken wünscht, wo ein H-Atom am asymme-

¹⁾ H. N. K. Rördam, Journ. chem. Soc. London 1928, 2447, 1929, 1282, 1930, 2017, 1932, 2931.

²⁾ s. u. a. H. A. Stuart, Molekülstruktur, Berlin 1934, S. 325.

³⁾ E. F. Barker, Physical Rev. 33, 684 [1929].

⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ W. Kuhn u. K. Freudenberg, Hand- u. Jahrbuch d. chem. Phys., Leipzig 1932, Bd. VIII, III 17. ⁶⁾ Gazz. chim. Ital. 63, 448 [1933].

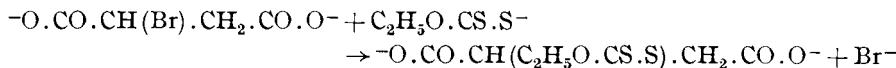
trischen C-Atom gebunden ist, und dasselbe gilt für seinen Versuch, die gleichen Anschauungen für eine Erklärung der Waldenschen Umkehrung brauchbar zu machen. Bonino denkt sich, daß es während der Substitution am asymmetrischen C-Atom einen Zeitpunkt geben kann, wo die Potentialschwelle, die das asymmetrische C-Atom beim Durchgang durch die von 3 Liganden bestimmte Ebene überwinden muß, besonders geringen Widerstand leisten wird, so daß die CH-Gruppe zu der entgegengesetzten Lage hinüberschwingen kann; ein solcher Zeitpunkt ist aber gerade derjenige, wo das zu substituierende Radikal abgesprengt wird. Die Vorstellungen Boninos geben dann einfach ein Beispiel für dasjenige Phänomen, daß ich bereits im Jahre 1929 (loc. cit.) als Waldensche Umkehrung vom Typus 2 beschrieben habe, wobei nur die Frage vorläufig offen gelassen wurde, welchem von den Atomen des Molekülrestes die Schwingungen zuzuschreiben sind, die das Wechseln zwischen *d*- und *l*-Konfiguration veranlassen. In Anbetracht der großen Ähnlichkeit mit dem NH_3 -Molekül konnte man für die Schwingungen eines solchen Molekülrestes — eher als beim intakten Molekül — vielleicht verniutzen, daß die Schwingungen in großen Zügen sich der Form nach den Schwingungen im NH_3 -Molekül nähern.

Schwingungen dieser Art (vergl. Fig. 2) würden dann vielleicht eine Erklärung für das eigentümliche Verhalten ergeben, auf das die unten besprochenen Messungen hindeuten, nämlich daß beim Brom-bernsteinsäure-Rest (gebildet durch spontane Abspaltung des Bromatoms) die zweite Schwingungs-Phase viel länger als die erste Phase zu sein scheint⁷⁾. Es wäre dann nämlich möglich, daß die Schwingungen der 3 restierenden Radikale eine vorübergehende sterische Hinderung hervorbringen könnten, weil der Dreiring abd nach dem Durchgang des C-Atoms sozusagen „zu eng“ wurde, um das Zurückschwingen des C-Atoms zu gestatten, so daß dies erst nach wieder eingetretener Erweiterung des Ringes geschehen konnte.

Allenfalls erscheint das Wechseln des Molekülrestes zwischen *d*- und *l*-Form in großen Zügen als plausible Folgerung der quanten-theoretischen Deutung der Kohlenstoff-Valenzen, im Gegensatz zu den Folgerungen, die die ältere Theorie der starren Valenzen zu ziehen erlaubte.

Es war das Ziel einer Reihe früherer Arbeiten⁸⁾, zu zeigen oder wahrscheinlich zu machen, daß solch periodisches Wechseln bei Substitutionen am asymmetrischen C-Atom stattfindet und die Ursache der Waldenschen Umkehrung bildet.

Ein indirekter Beweis dafür kann als erbracht angesehen werden, wenn es gelingt, bei einer Waldenschen Umkehrung von Typus 1¹⁾ (konzentrationsbestimmte Waldensche Umkehrung) experimentell einwandfrei nachzuweisen, daß die *n*-Kurve ein Minimum bei den kleinen Konzentrationen durchläuft, um danach, bei immer wachsender Verdünnung, sich 0,5 zu nähern. Mit *n* ist derjenige Bruchteil des Reaktionsproduktes gemeint, der dieselbe Konfiguration wie das asymmetrische Ausgangsmaterial besitzt. In der eben besprochenen Arbeit wurde bereits ein Versuch in dieser Richtung gemacht, indem die *n*-Kurve für die Reaktion:



⁷⁾ Rördam, loc. cit. 1930.

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London, loc. cit.

über ein großes Konzentrations-Intervall untersucht wurde. Es ergab sich ein kontinuierlicher Übergang von stark rechtsdrehender Xanthogen-bernsteinsäure, gebildet bei großen Konzentrationen, bis zu stark linksdrehender Säure, gebildet bei kleinen Konzentrationen bis zu $c = 0.006\text{-}m$. hinab. Als die Bildung der Xanthogen-bernsteinsäure dann bei noch kleineren Konzentrationen bewirkt wurde, zeigte sich, wie erwartet, daß die bisher regelmäßige ansteigende Linksdrehung stetig abzunehmen begann.

Während aber die Punkte der übrigen Teile der Kurve im großen und ganzen einen unzweideutigen Verlauf ergeben hatten, lagen die Punkte auf beiden Seiten des Minimums nicht so regelmäßig, wie es für eine einwandfreie Bestätigung der Schwingungs-Hypothese gerade hier verlangt werden muß⁹⁾). Es war daher eine Verfeinerung der Versuchs-Technik notwendig, um in einer neuen Versuchsreihe die Unregelmäßigkeiten zu vermeiden, die trotz aller Sorgfalt den bisher gemachten Versuchen anhafteten.

Bei Einführung einer Reihe von Abänderungen, die im experimentellen Teil dieser Abhandlung besprochen sind, gelang es, die spez. Drehung der Xanthogen-bernsteinsäure ganz regelmäßig mit der Konzentration, bei der sie gebildet wurde, bis zu $0.0004\text{-}m$. hinab zu ändern, welche Konzentration die kleinste war, die ich aus praktischen Gründen vorläufig anzuwenden imstande gewesen bin. Die Resultate haben die Existenz und Lage des Minimums durch acht sehr genaue Punkte sichergestellt, wie aus der Tabelle 1 und Fig. 3 hervorgeht.

Tabelle 1.
(Ionen-Stärke: $\mu = 1.6$.)

Nr.	Molarität von				$[\alpha]_{546}^{25}$	$\sqrt[3]{C_x}$	n
	(—) Na_2B	KX	Na_2SO_4	KNO_3			
1	0.0004	0.0004	0.3996	0.3996	—100.0°	0.059	0.100
2	0.001	0.001	0.399	0.399	—107.2°	0.079	0.071
3	0.002	0.002	0.398	0.398	—113.4°	0.100	0.046
4	0.004	0.004	0.396	0.396	—120.7°	0.126	0.017
5	0.008	0.008	0.392	0.392	—122.7°	0.159	0.009
6	0.020	0.020	0.380	0.380	—116.5°	0.215	0.034
7	0.040	0.040	0.360	0.360	—112.4°	0.271	0.050
8	0.080	0.080	0.320	0.320	—105.4°	0.342	0.079

Für optisch reine Xanthogen-bernsteinsäure ist mit: $[\alpha]_{546}^{25} = \pm 125^{\circ}$ gerechnet.

⁹⁾ Dies mag wohl der — gewiß aber nicht hinlängliche — Grund sein für folgende Äußerung von Th. Wagner-Jauregg in Freudenberg's „Stereochemie“, Leipzig u. Wien 1933, S. 910: „Gerade bei diesem Beispiel (der Reaktion zwischen Halogen-bernsteinsäure-Anion und Xanthogenat-Ion) ist die Konzentrations-Abhängigkeit des stereochemischen Verlaufes auch ohne die Vorstellungen von Rördam nach den Holmbergschen Befunden durchaus verständlich“. Holmbergs Untersuchungen über diese Reaktion umfaßten relativ wenige Konzentrationen, und seine Hypothese zur Erklärung der Konzentrations-Abhängigkeit ist mit der Existenz eines Minimums in der n-Kurve durchaus nicht vereinbar.

Wie in meinen früheren Abhandlungen über die Waldensche Umkehrung, wurde auch hier die Ionen-Stärke bei allen Versuchen durch Zusatz

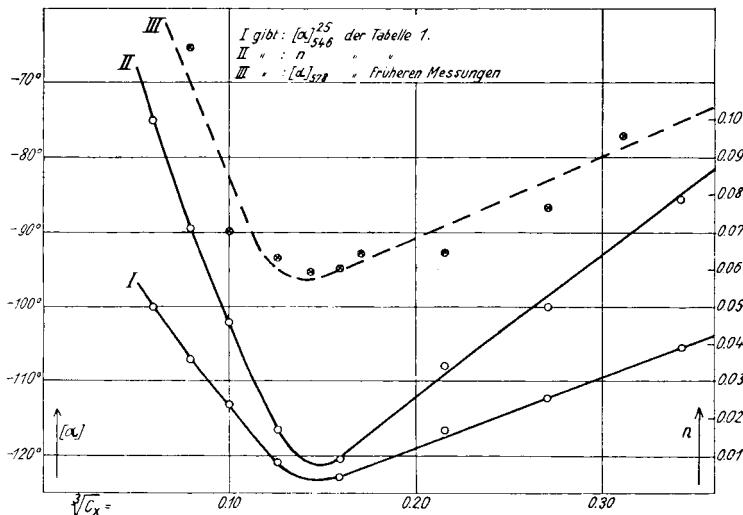


Fig. 3.

von Natriumsulfat und Kaliumnitrat konstant gehalten. Um passende Verhältnisse der Figur zu erhalten, ist als Abszisse für die Kurve $\sqrt{C_x}$ angewendet; C_x bedeutet den Mittelwert von der Anfangs- und Endkonzentration jedes einzelnen Versuches. Um einen direkten Vergleich der jetzt gewonnenen mit den früheren Resultaten zu erleichtern, sind auf der Figur die früheren Messungen hinzugefügt.

Das so festgestellte Schwingungs-Phänomen darf dann als ein Effekt angesehen werden, der immer auf die spontane Abspaltung eines Radikals von einem Kohlenstoffatom folgt, der aber nur beim asymmetrischen C-Atom ein beobachtbares Resultat: eine Waldensche Umkehrung, hervorzubringen imstande ist, in fast buchstäblicher Übereinstimmung mit den Anschauungen Emil Fischers¹⁰⁾: „Die Waldensche Umkehrung scheint mir ein allgemeiner Vorgang zu sein, der mit dem Wesen des Substitutions-Vorganges aufs engste verknüpft ist. Ich glaube also, daß bei jeder Substitution am Kohlenstoffatom die neue Gruppe nicht an die Stelle der abzulösenden zu treten braucht, sondern ebensogut eine andere Stellung einnehmen kann. Verfolgen läßt sich das natürlich nur beim asymmetrischen Kohlenstoffatom. Mit anderen Worten: Ich bin der Meinung, daß die Waldensche Umkehrung nicht als Umlagerung im gewöhnlichen Sinne aufgefaßt werden darf, sondern ein normaler Vorgang ist und im allgemeinen ebenso leicht erfolgen kann, wie das Gegenteil.“

Eine bedeutende Stütze für den besprochenen Schwingungs-Effekt bietet sich auch in den sehr eigenartlichen n-Kurven dar, die ich für die saure

¹⁰⁾ A. 381, 126 [1911]

und für die basische Umwandlung von aktiven Halogen-bernsteinsäuren in Äpfelsäure festgelegt habe¹¹⁾), und die wohl durch keine andere Annahme erklärt werden können.

Die Waldenschen Umkehrungen vom Typus 1 sind bis jetzt nicht sehr oft berücksichtigt worden. Ihre Zahl ist zwar noch recht gering; aber auf der anderen Seite hat ihre genaue Erforschung neues Licht gerade auf die klassischen und anscheinend launenhaftesten Beispiele dieses Phänomens geworfen. Sie hat unter anderem die Unzulässigkeit der Annahme erwiesen, daß einem symmetrisch gebauten Reagens, z. B. Ag_2O oder KOH , eine stereochemisch spezifische, entweder umlagernde oder „normale“ Wirkung zuzuschreiben sei, sondern daß vielmehr dies nur berechtigt ist, wenn experimentell nachgewiesen wird, daß die betreffende Reaktion vom Typus 2 ist.

So haben bereits B. Holmberg¹²⁾, sowie D. Bancroft und H. L. Davis¹³⁾ nachgewiesen, daß die Reaktion zwischen (–)-Halogen-bernsteinsäuren und Silberoxyd nur dann zu (–)-Äpfelsäure führt, wenn eine ungenügende Menge von Ag_2O zugegen ist, während ein Überschuß von Ag_2O (+)-Äpfelsäure hervorbringt; außerdem hat H. N. K. Rördam¹⁴⁾ nachgewiesen, daß die Umwandlung von Halogen-bernsteinsäuren in Äpfelsäure in saurer Lösung sowohl (+)- als (–)-Äpfelsäure ergeben kann, weil die Reaktion vom Typus 1 ist, während die entsprechende Reaktion in basischer Lösung vom Typus 2 ist und nur (+)-Äpfelsäure ergibt, so daß die früher angenommene verschiedene stereochemische Wirkung der anorganischen Basen, die unter anderem aus den klassischen Untersuchungen von P. Walden über die Hydroxylierung der Halogen-bernsteinsäuren hervorzugehen schien, auf der sauren oder basischen Reaktion der Versuchs-Lösungen beruht.

Gewisse, noch vielfach in den stereochemischen Handbüchern verwendete Schemata über optische Kreisprozesse u. dgl. müssen folglich gemäß den Resultaten der späteren Forschungen geändert werden, wobei auch solche Fälle berücksichtigt werden sollten, wo neue Zwischenglieder als Übergangsstufen bei stereochemischen Reaktionen erwiesen sind, z. B. die von B. Holmberg¹⁵⁾ nachgewiesene intermediäre Bildung von Lacton-äpfelsäure bei dem Übergang von Halogen-bernsteinsäuren in Äpfelsäure.

Die Weglassung solcher Zwischenglieder ist auch deshalb unzulässig, weil sie zu Fehlschlüssen bezüglich des konfigurativen Zusammenhangs der einzelnen Glieder, z. B. eines optischen Kreisprozesses, führen kann.

Für den konfigurativen Zusammenhang geben die Waldenschen Umkehrungen vom Typus 1 eine sichere Entscheidung¹⁶⁾ auf rein chemischem Wege im Gegensatz zu der noch üblichen Anschauung, die in den modernsten Handbüchern vertreten ist, daß Waldensche Umkehrungen konfigurative Schlüsse bei direkter Substitution am asymmetrischen C-Atom notwendigerweise immer unsicher oder sogar unmöglich machen müssen.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß genau abgewogene — bei der NaOH -Lösung: abgemessene — Mengen der Komponenten, mit Aus-

¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1932, loc. cit.

¹²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 87, 471, 88, 553 [1913].

¹³⁾ Journ. physical Chem. 35, 1253 [1931].

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1932, 2931.

¹⁵⁾ loc. cit. ¹⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 1286.

nahme der Brom-bernsteinsäure, in CO_2 - und O_2 -freiem Wasser in Meßkolben gelöst wurden. Die angewandten Quantitäten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Nr.	Gewicht in g von				ccm 0.2022-n. NaOH	Gesamt- volumen in ccm	$[\alpha]_{546}^{25}$ der angew. B-Säure
	(—) B-Säure	KX	Na_2SO_4	KNO_3			
1	0.3940	0.3206	283.92	202.00	19.78	5000	-87.32
2	0.7880	0.6420	226.80	161.36	39.56	4000	-87.62
3	0.7880	0.6420	113.10	80.48	39.56	2000	-87.76
4	0.7880	0.6420	56.27	40.04	39.56	1000	-87.76
5	0.7880	0.6420	27.85	19.82	39.56	500	-87.76
6	0.7880	0.6420	10.80	7.684	39.56	200	-87.24
7	0.7880	0.6420	5.116	3.640	39.56	100	-87.24
8	0.7880	0.6420	2.274	1.618	39.56	50	-87.24

Das CO_2 - und O_2 -freie Wasser wurde durch Auskochen von gewöhnlichem destilliertem Wasser hergestellt, das in einer N_2 -Atmosphäre abgekühlt und aufbewahrt wurde. Der Stickstoff wurde einer Stahlbombe entnommen und mit alkalischer Pyrogallol-Lösung gewaschen, um Spuren von O_2 und CO_2 zu entfernen.

Die Absicht hierbei war, die Zerlegung zu vermeiden, der Xanthogenate in Lösungen von luft-haltigem Wasser unterliegen, und die sich in einer bald eintretenden Trübung der Lösung kundgibt.

Nach Herstellung wurde die Lösung quantitativ in einen Scheidetrichter gebracht, und dann erst die Brom-bernsteinsäure in Form einer Äther-Lösung zugesetzt. Starkes Umschütteln bewirkte eine sehr schnelle Neutralisation und Verteilung, wonach die Äther-Schicht von der wäßrigen Schicht abgetrennt und letztere in einen Thermostaten von 25° gestellt wurde.

Nach 72 Stdn. waren etwa 100% der Brom-bernsteinsäure in Xanthogen-bernsteinsäure verwandelt (Geschwindigkeitskonstante nach B. Holmberg¹⁷⁾ $K = 0.0025$). Die Lösung wurde dann mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt (200 ccm Äther pro 1000 ccm Lösung). Nach 24-stdg. Trocknen der Äther-Lösung mittels CaCl_2 wurde der Äther im Vakuum abdestilliert unter Verwendung von einer Capillare, durch die ein schwacher Strom von Stickstoff geleitet wurde.

Um die Xanthogen-bernsteinsäure nach dem Abdestillieren des Äthers bequem herausholen zu können, wurde für diese Destillation ein kugelförmiger Vakuum-Exsiccator als Destillierkolben verwendet, dessen tiefere Halbkugel in ein Wasserbad von $25-30^\circ$ tauchte.

Die Destillation hinterließ die Xanthogen-bernsteinsäure als dickes, gelbliches Öl, das beim Reiben zu einer krystallinischen, sehr fest haftenden Schicht erstarrte. Nach dem Abschaben und Pulvern wurde die Säure auf gehärtetem Filtrierpapier bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stdn. getrocknet und danach die Drehung in Äthylacetat-Lösung in 0.5-dcm-Rohr bei $\lambda = 546$ gemessen (in der früheren Arbeit war $\lambda = 578$). Bei den Versuchen 1-3 wurde jedoch die Vakuum-Destillation in 2 Abschnitten vorgenommen: der größere Teil des Äthers wurde in einem 1-l-Kolben und nur der letzte und kleinere Teil in dem besprochenen Kugel-Exsiccator abdestilliert. Von den Einzel-

¹⁷⁾ Arkiv Kemi 6, No. 8.

heiten seien nur die folgenden hervorgehoben: Es wurde für die Lösungen ein wasser-freies Na_2SO_4 von Merck verwendet, ein Präparat, das so langsam Wasser aufnahm, daß die genaue Wägung keine Schwierigkeiten darbot.

Um in den ätherischen Brom-bernsteinsäure-Lösungen Konzentrations-Änderungen durch Verdunsten zu vermeiden, wurde für die Herstellung und Abmessung dieser Lösungen ein Apparat verwendet, der aus zwei Meßkolben bestand, an deren Boden ein Verbindungsrohr mit Dreiweg-Schwanzhahn angeschmolzen war (Fig. 4). Der kleinere Kolben enthielt 100.0 ccm, der größere 500.0 ccm bis zur Marke. Der Hahn wurde mit ein wenig Glycerin geschmiert. Die Äther-Lösungen enthielten in 100.0 ccm die für einen Versuch berechnete Menge der Säure; 500.0 ccm der Lösung wurden auf einmal in dem Kolben B hergestellt, wonach Portionen von 100.0 ccm mittels des Kolbens A abgemessen und durch den Schwanz des Hahns abgelassen wurden. Der Kolben A wurde mit ein wenig reinem Äther nachgespült, wozu die trichterförmige Erweiterung des Halses bestimmt war.

Der Zusatz der Brom-bernsteinsäure in Form einer Äther-Lösung hat außer dem eben erwähnten Vorteil der sehr schnellen Verteilung auch den folgenden: Wenn die für die einzelnen Versuche verwendeten Portionen von Brom-bernsteinsäure in fester Form einem größeren Vorrat entnommen werden, liegt immer die Möglichkeit vor, daß die verschiedenen Portionen nicht genau dasselbe Drehungsvermögen haben, was zu Abweichungen in „n“ führen würde.

Bei den hier besprochenen Versuchen wurden von je 500 ccm Äther-Lösung nur 4 Portionen von 100.0 ccm für die Reaktions-Lösungen verwendet. Die letzten 100 ccm wurden eingedunstet, der Rückstand von Brom-bernsteinsäure in Äthylacetat gelöst und das Drehungsvermögen gemessen, wodurch die optische Aktivität der für die entsprechenden 4 Versuche verwendeten Brom-bernsteinsäure festgelegt war.

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, waren die Differenzen in der optischen Aktivität der Brom-bernsteinsäure bei sämtlichen Versuchen dieser Abhandlung zu geringfügig, um Korrekturen bei „n“ zu veranlassen.

Die Gewinnung der Xanthogen-bernsteinsäure durch Abdestillation im Vakuum, wobei die Säure durch ein CaCl_2 -Rohr vor der Einwirkung von Wasserdampf geschützt war, ist selbstverständlich auch dem früher verwendeten freiwilligen Eindunsten an der Luft vorzuziehen.

Bei den Versuchen mit kleineren Volumen der wäßrigen Lösung genügten die hinzugesetzten 100 ccm Äther-Lösung, um die Ausscheidung einer Äther-Schicht hervorzubringen. Die Reaktions-Lösungen waren demnach mit Äther gesättigt. Um in allen Versuchen dieselben Bedingungen zu haben, wurde, wo nötig, außer den 100 ccm Äther-Lösung so viel reiner Äther hinzugesetzt, daß sich auch hier eine Äther-Schicht bildete.

Kopenhagen. Chem. Laborat. d. Polytechn. Lehranstalt.

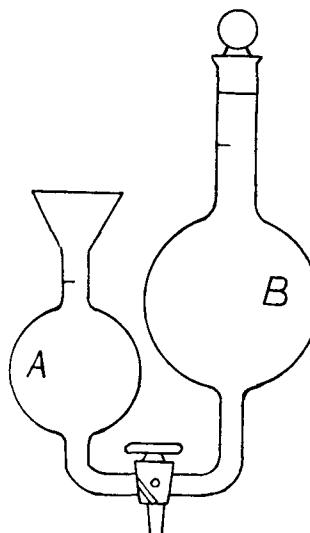


Fig. 4.