

336. Otto Schmidt: Die Deutung der Spaltungsregeln*).

(Eingegangen am 27. Juni 1936.)

In einer Reihe von Arbeiten habe ich gezeigt, daß die Doppelbindungsregel allgemeine Gültigkeit hat. Sie beherrscht den Crackprozeß¹⁾, die Zuckerspaltung²⁾, die Spaltung in der Hexaphenyl-äthan-Reihe³⁾ und die hydrierende Spaltung der Polyalkohole $C_nH_{2n+2}O_n$ ⁴⁾; es ergibt sich ferner aus der Bildung von Vitamin A⁵⁾ und D⁶⁾, daß die Regel von R. Criegee⁶⁾, wonach 1,4-Diradikale nicht existenzfähig sind, ihr Analogon in der leichten Spaltbarkeit von Diolefinen findet, deren innere CH- bzw. CR-Gruppen die 1,4-Stellung einnehmen. Es zeigte sich weiter, daß für Monoradikale die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten wie für Monoolefine^{7a)}.

Die Spaltungsregeln lassen sich daher durch die folgenden Schemata 1—4 wiedergeben, in denen zunächst nur die schwachen Stellen der Kohlenstoffkette berücksichtigt sind und der Grad der Schwächung der C—C-Bindung durch Anzahl und Form der Querstriche auf den Bindungsstrichen ausgedrückt ist:

1 a) $CH_2=CH-CH_2+CH_3$	G. Calingaert ⁸⁾ ,
1 b) $CH_2=CH-CH_2+CH_2-CH_2-\cdot CH_3$	F. Haber ⁹⁾ ; O. Schmidt ¹⁰⁾ ,
2) $\cdot CH_2-CH_2+CH_3$	F. A. Paneth u. W. Lautsch ¹¹⁾ ,
3) $CH_2=CH-CH_2\overset{\parallel}{=}CH_2-CH=CH_2$	Ch. D. Hurd u. H. T. Bollmann ¹²⁾ ,
$CH \equiv C-CH_2\overset{\parallel}{=}CH_2-C \equiv CH$	E. D. Farley u. C. S. Marvel ¹³⁾ ,
4) $\cdot CH_2-CH_2\overset{\parallel}{=}CH_2-CH_2$.	J. Hamonet ¹⁴⁾ ; R. Criegee ⁶⁾ .

Das Schema gilt auch für Substitutionsprodukte z. B. für die Enolformen der Zucker²⁾; auch sind nicht nur die C—C-Bindungen, sondern auch die entsprechenden C—H-Bindungen geschwächt bzw. verstärkt.

Den Spaltungsregeln wollen wir folgende gemeinsame Fassung geben:

Bei der Spaltung einer Kohlenstoffkette wird die unmittelbar neben der mehrfachen Kohlenstoffbindung oder einem freien Valenzelektron stehende einfache Bindung bei mäßigen Versuchsbedingungen nicht gesprengt, wohl aber die darauffolgende, so daß die erstere verstärkt, die letztere geschwächt

*). Der vorliegende Aufsatz ist ein kurzer Auszug aus einem Vortrag mit dem Titel: „Der Mechanismus von technischen Prozessen zur Spaltung organischer Verbindungen auf Grund der Spinkombinatorik und der Fermistatistik“, den ich am 19. Juni d. J. im Physikalischen Institut der Universität München vor dem dortigen Gauverein der Deutschen Physikalischen Gesellschaft gehalten habe.

¹⁾ O. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. (A) **159**, 338 [1932]; Chem. Reviews **17**, 144 [1935].

²⁾ O. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. (A) **159**, 349 [1932]; Ztschr. Elektrochem. **40**, 211 [1934].

³⁾ H. Lettré, A. **511**, 280 [1935]; O. Schmidt, B. **68**, 795 [1935].

⁴⁾ O. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. (A) **159**, 351 [1932].

⁵⁾ O. Schmidt, B. **68**, 1658 [1935]. ⁶⁾ B. **68**, 665 [1935].

⁷⁾ O. Schmidt, Ztschr. Elektrochem. **42**, 177 [1936]. ^{7a)} ebenda S. 181.

⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 134 [1923]; vergl. auch Hurd, Pyrolysis.

⁹⁾ B. **29**, 2694 [1896]; Journ. Gasbel. **68**, 367, 458, 501 [1896].

¹⁰⁾ B. **68**, 64 [1935]. ¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London **1935**, 380.

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 7011 [1933].

¹³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 29 [1936].

¹⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 789 [1934].

erscheint. Dieser Wechsel von Verstärkung und Schwächung setzt sich alternierend mit abnehmender Intensität durch das ganze Molekül fort.

Die meisten Chemiker sind der Ansicht, daß derartige Effekte als Dipoleffekte zu deuten sind. Daß dies hier nicht möglich ist, ergibt sich daraus, daß die Spaltung vom Dipolcharakter nicht abhängt; sie tritt in gleicher Weise bei den symmetrischen, dipollosen, wie bei den unsymmetrischen Dipol-Molekülen ein (Schema 1-4). Auch wird die Größe der Dipolkräfte vielfach überschätzt¹⁶⁾. Es muß daher die Deutung der Regeln auf einem anderen Wege versucht werden.

Zunächst sieht man aus den Schemata sofort, daß für die Spaltungen offenbar die ungekoppelten Valenzelektronen der Radikale bzw. die locker gebundenen inneren Doppelbindungselektronen verantwortlich sind. Erstere sind besonders wirksam. Das Diradikal 1.4-Butylen zerfällt in statu nascendi; es ist ein Explosivstoff, der geladen ist mit innerer Energie.

Es ist nun bekannt, daß Kohlenwasserstoffketten durch Stöße mäßig schneller Elektronen gesprengt werden, wobei kleinere Bruchstücke entstehen, die u. U. geladen sind^{16a)}.

Der leitende Gedanke bei der vorliegenden Untersuchung war der, daß die mäßig schnellen Elektronen, die die Spaltung bewirken, im Molekül selbst entweder vorhanden sind (1.4-Butylen, Schema 4) oder durch Energiezufuhr von außen aus langsameren entstehen (übrige Fälle).

Wir werden im Abschnitt A zeigen, daß gute Gründe vorliegen, den locker gekoppelten Valenzelektronen der Doppelbindung und in noch höherem Maße den ungekoppelten Valenzelektronen der Radikale einen erheblichen Inhalt an kinetischer Energie und damit auch eine erhebliche Geschwindigkeit zuzuschreiben. (Wir nennen wie bisher die locker oder nicht gekoppelten Elektronen B-Elektronen, die im allgemeinen fester gekoppelten Elektronen der einfachen Bindungen A-Elektronen.) Daß nun die Sprengungsstellen in der Kette mit solchen alternieren, bei denen keine Sprengung eintritt, ergibt sich aus Gründen der Spinkombinatorik¹⁸⁾, die auf dem Pauli-Prinzip aufgebaut ist. Dies wird im Abschnitt B gezeigt. Dort wird ausgeführt, daß bei Bindungen, die sich wie hier in der Nähe des Dissoziationspunktes befinden, die Spins der entkoppelten Valenzelektronen alternieren und daß sich diese Erscheinung

¹⁶⁾ vergl. H. A. Stuart, Molekülstruktur, S. 7; E. Hückel, Ztschr. Physik **60**, 435 [1930]; vergl. auch G. Briegleb u. J. Kambeitz, Ztschr. physikal. Chem. (B) **32**, 305 [1936], insbesondere S. 316—320, wonach U selbst für stark assoziierende Moleküle höchstens den Wert von 1—3 Cal hat.

^{16a)} E. G. Linder¹⁶⁾ hat *n*-Octan mit Elektronen von 120 V beschossen und geladene Radikale mit 1—8 C-Atome erhalten; die Energie der Elektronen war für die in Betracht kommenden Spaltungen ($D_{C-O} = 3.1$, $D_{O-H} = 3.95$ V) und Ionisationsarbeiten (~10 V) viel zu groß, so daß die Reaktion wohl turbulenten Charakter annahm. Die massenspektroskopische Untersuchungsmethode gestattete nicht den Nachweis ungeladener Anteile, die bei vielen Stoßprozessen gefunden werden: z. B. Dissoziation von O_2 in O und O' mit Elektronen von 7.05 V¹⁷⁾.

¹⁶⁾ Journ. chem. Physics **1**, 129 [1933], S. H. Bauer u. T. R. Hogness, Journ. chem. Physics **8**, 687 [1935].

¹⁷⁾ F. Krüger u. Ch. Zickermann, Ztschr. Physik **99**, 451 [1936].

¹⁸⁾ M. Born, Ergebni. exakt. Naturwiss. **10**, 327 [1931].

durch die ganze Kette fortsetzt. Die alternierende Spinanordnung ist auch schon in früheren Arbeiten angenommen worden, doch glaube ich jetzt den exakten Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme für dissoziierende Bindungen erbringen zu können.

Der Mechanismus der Spaltung wird im Abschnitt C erörtert werden.

A) Der Energieinhalt der B-Elektronen.

Was zunächst die B-Elektronen der Doppelbindung anbetrifft, so ist deren Energieinhalt deshalb größer als der von normalen A-Elektronen, weil die Elektronendichte bei der Doppelbindung größer als bei einfachen Bindungen ist. Es sind ja bei der Kohlenstoffdoppelbindung 4 Elektronen gegenüber 2 bei der einfachen Kohlenstoffbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen untergebracht. Nach einer wichtigen These von G. N. Lewis¹⁹⁾ ist das Elektronenpaar einer Bindung zwischen den beiden Kernen, die es verbindet, lokalisiert. Dieser Satz läßt sich wellenmechanisch schon für H₂ erweisen; es wird nämlich die Austauschenergie E_A näherungsweise durch ein Integral beschrieben, das für diesen Fall einen Maximalwert erreicht^{19a)}; bei gerichteten Valenzen tritt diese Lokalisierung in noch stärkerem Maße ein. Denken wir uns die Elektronen als Gas, dessen Dichteerhöhung durch adiabatische Kompression erreicht wird, so steigt bekanntlich beim Gas durch Kompression die Temperatur d. i. die kinetische Energie der Gasteilchen. A. Sommerfeld²⁰⁾ hat die Beziehung zwischen Dichte ρ und kinetischer Energie L für die Vielheit der Leitungselektronen auf Grund der Fermi-Statistik abgeleitet und die Gleichung $L = a \rho^{5/3}$ ermittelt, in der a eine Konstante ist. Es hat sich gezeigt, daß diese Beziehung auch für eine relativ kleine Zahl von Elektronen gilt. Der höhere Energieinhalt der B-Elektronen der Doppelbindung kommt auch darin zum Ausdruck, daß die Bindungsenergie der Doppelbindung um 21 Cal kleiner ist als die zweier einfacher Bindungen. Einer höheren kinetischen Energie entspricht eine höhere Geschwindigkeit: unter den 4 Elektronen der Doppelbindung wird sich zeitweise mindestens eines mit erheblicher Geschwindigkeit befinden, die durch Energiezufuhr von außen noch vermehrt werden kann. Noch größer ist die Differenz der Bindungsenergien für die 3-fache Bindung entsprechend der höheren Elektronendichte; sie beträgt $3 \times 71 - 164 = 49$ Cal.

Auch die B-Elektronen der Radikale werden wenigstens zeitweise eine große Geschwindigkeit annehmen, da sie als 2s-Elektronen stark exzentrische Bahnen beschreiben. Ihre Geschwindigkeit wird größer sein als die der B-Elektronen der Doppelbindung, da sie sich nur im Felde eines Kernes befinden. Ihre Maximalenergie ist auf etwa 3 V zu schätzen, da sie — wie der Fall des 1.4-Butylens zeigt — imstande sind, bei gewöhnlicher Tempe-

¹⁹⁾ Valenz und Bau der Atome und Moleküle (Vieweg 1927); vergl. auch R. S. Mulliken, Physical Rev. 41, 49 [1932].

^{19a)} $E_A = e^2 \int \left(\frac{1}{r_{ab}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) e^{-(r_{a1} + r_{a2} + r_{b1} + r_{b2})} dr_1 dr_2$, wo a und b die beiden Kerne, 1 und 2 die beiden Valenzelektronen und r_{ab} , r_{12} , r_{a1} , r_{b1} die entsprechenden Abstände bedeuten.

Die entscheidende e-Potenz erreicht, wie man leicht sieht, unter obigen Bedingungen ein Maximum.

²⁰⁾ Ztschr. Physik 47, 1 [1928].

ratur eine einfache Bindung zu sprengen, deren Bindungsenergie $71 \text{ Cal} = 3.1 \text{ V}$ beträgt. Ihre Energie kann nicht größer sein als $\sim 3 \text{ V}$, da das Radikal Propyl bei milden Bedingungen existenzfähig ist²¹⁾.

Die B-Elektronen der 1.4 Diradikale bilden hiernach im Zustande ihrer Maximalenergie die in hohen Zonen befindlichen Spitzenelektronen der Fermi-Statistik, während die B-Elektronen der Monoradikale erst durch mäßige, die der mehrfachen Bindungen durch stärkere thermische Anregung in die obersten Zonen gebracht werden können. Wir vergleichen diese B-Elektronen mit den Leitungselektronen der Metalle, die bekanntlich deren Valenzelektronen darstellen^{21a)}.

Die Energie der B-Elektronen im Diradikal 1.4-Butylen (Schema 4) beträgt wie die der Leitungselektronen schon bei gewöhnlicher Temperatur $\sim 3 \text{ V}$ und die B-Elektronen der kondensierten Benzolkerne im Graphit sind mit Leitungselektronen identisch; sie besitzen also die typische Eigenschaft der letzteren: die freie Beweglichkeit.

Diese B-Elektronen verlassen also ihr C-Atom und dringen, wenn ihre Geschwindigkeit groß genug ist, in die Räume ein, in denen sich die Elektronenpaare der einfachen Bindungen befinden, erhöhen hier Elektronendichte und Elektronendruck so weit, bis Sprengung der Bindung eintritt. Daß für diese Sprengung von den beiden B-Elektronen der Doppelbindung in erster Linie das innere in Frage kommt, ergibt sich einfach daraus, daß es den zu sprengenden Stellen näher liegt. Daß die Wirkung zweier in 1.4-Stellung befindlicher, ungekoppelter Elektronen eines Diradikals wesentlich größer ist als die eines in einem Monoradikal befindlichen, liegt daran, daß die Wahrscheinlichkeit, daß ein ungekoppeltes Valenzelektron die kritische Geschwindigkeit erreicht, im Fall der Anwesenheit zweier verdoppelt ist. Das gleiche gilt für die entsprechenden Diolefine. Daß aber gerade die 1.4-Stellung für eine Vermehrung der Wirkung geeignet ist, folgt aus der Regel.

Man sieht ohne weiteres, daß auch Elektronen einfacher Bindungen gelockert sein können, wenn aus sterischen Gründen die Elektronendichte erhöht ist. Die Mittelpunkte der Verbindungslien zweier C-Kerne, die nach obigen Ausführungen mit dem Schwerpunkt der bindenden Elektronenpaare zusammenfallen, sind im Trimethylen 0.8, im Pentamethylen 1.3 Å von einander entfernt. Die Elektronendichte der Bindungselektronen der C—C-Bindung ist also im Trimethylen wesentlich größer als im Pentamethylen und dies ist der Grund der größeren Unbeständigkeit des ersten, das ja Wasserstoff und Halogene wie ein Olefin addiert²²⁾. Das Baeyersche Spannungsgesetz läßt sich also auch in dieser Weise deuten, bei der die Analogie des Trimethylens mit den Olefinen klar hervortritt.

B) Der Wechsel von Verstärkung und Schwächung auf Grund der Spinkombinatorik.

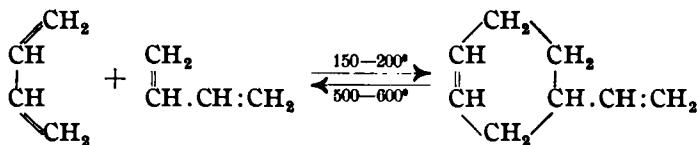
Ich möchte zunächst den Gedankengang an einem ganz einfachen Beispiel klar machen. Wenn wir Butadien dimerisieren wollen, so ist hierzu Tempe-

²¹⁾ R. H. Purell u. E. S. Pearson, Nature 136, 221 [1935].

^{21a)} W. Houston, Ztschr. Physik 48, 449 [1928].

²²⁾ Richter-Anschütz, Chemie d. Kohlenstoffverbindg. II (1), S. 25 [1935].

ratursteigerung auf 150—200° erforderlich²³⁾; es entsteht bekanntlich Vinyl-tetrahydrc-benzol durch Kondensation in 1.4- und 1.2-Stellung:



Wir können uns den Prozeß so vorstellen, daß zunächst bei dem Butadien entweder beide Paare B-Elektronen entkoppelt werden oder nur eines. Dann muß die bei der Entkopplung beider Paare entstehende Spinkombination folgenden beiden Forderungen Rechnung tragen:

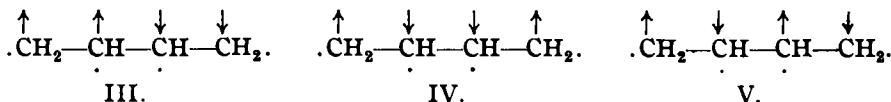
a) Da die Spins der an einer homoiopolaren Bindung beteiligten Elektronen antiparallel sind, also durch die Spinquantenzahlen $m_s = +\frac{1}{2}$ bzw. $-\frac{1}{2}$ wiedergegeben werden, so ist $\sum m_s = 0$ für eine Verbindung, die wie das Butadien in normalem Zustand keine ungekoppelten Valenzelektronen enthält.

b) Die Spinkonfigurationen müssen einen Übergang in die Konfigurationen I und II ermöglichen

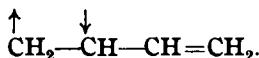


die im Ausgangsmaterial und Endprodukt sich finden.

Der Forderung a) genügen nun folgende Kombinationen:



Außerdem sind noch 3 weitere Konfigurationen möglich, die aus den obigen III—V durch Umkehrung jeder einzelnen Spinrichtung entstehen. Da jedoch hierdurch an dem Anordnungsprinzip nichts geändert wird, genügt es, die Formeln III—V zu betrachten. Man sieht nun sofort, daß nur die Formel V auch der Forderung b) genügt; denn aus III läßt sich zwar II, aber nicht I, aus IV I, aber nicht II ableiten, nur V liefert sowohl I wie II durch Bildung von Spinpaaren ($\uparrow \downarrow$ bzw. $\downarrow \uparrow$). Unter Berücksichtigung des wellenmechanischen Grundsatzes, daß die Spinrichtung, wenn sie einmal fixiert ist, nur durch erhebliche Energiezufuhr geändert werden kann, ergibt sich also, daß nur die Formulierung V mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang steht. Dies ist aber diejenige, bei der die Spins der entkoppelten Elektronen alternieren. Die gleiche Überlegung gilt für die teilweise entkoppelte Konfiguration:



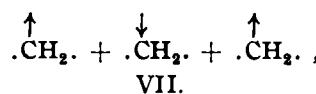
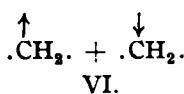
Analoge Überlegungen ergeben sich für die Überführung von $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ in $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ bzw. $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ^{2a)}.

²³⁾ S. Lebedew, C. 1910 II, 1744; vergl. auch Dtsch. Reichs-Pat. 282817; Friedländer 12, 566 [1916].

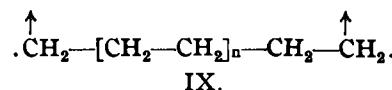
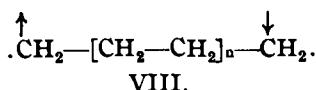
Wir wollen hier noch eine kurze Folgerung anschließen, die zeigt, in wie einfacher Weise die zuerst von Born¹⁸⁾ angewandte Spinkombinatorik z. B. die von K. Ziegler²⁴⁾ beobachtete auffallende Erscheinung der alternierenden Ausbeute bei der Cyclisierung von Dinitrilen mit gerader und ungerader Kohlenstoffatomzahl in der Kette zu deuten gestattet.

Das Radikal Methylen hat 2 ungekoppelte Valenzelektronen parallelen Spins; denn hätten sie antiparallelen Spin, so würden sie ein Spinpaar bilden, und das Methylen würde sich vom 2-wertigen Kohlenstoff ableiten, was mit seiner Reaktionsfähigkeit unvereinbar ist; denn zum Übergang von dem 2- in den 4-wertigen Zustand ist die Zuführung einer erheblichen Energie erforderlich.

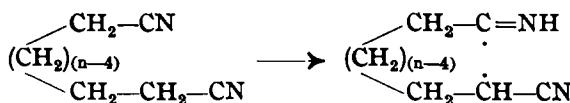
Wenn nun 2 Methylengruppen miteinander reagieren, so ergibt sich die Spinfolge VI, für 3 miteinander reagierende die Spinfolge VII:



also wiederum eine alternierende Spinrichtung für die ungekoppelten Elektronen der aufeinanderfolgenden Gruppen. Man sieht ohne weiteres, daß bei der Kombination der Methylenreste zu größeren Ketten an den Enden dieser Ketten ungekoppelte Valenzelektronen antiparallelen Spins stehen, wenn die Zahl der C-Atome in der Kette gerade ist (VIII), daß dagegen bei ungerader Anzahl die Spins parallel sind (IX).



Wenn nun eine Cyclisierung erfolgen soll, so muß in letzterem Fall eine Energie erfordernde Umquartelung eintreten, da ja das die Bindung repräsentierende Spinpaar nur aus 2 Elektronen antiparallelen Spins gebildet werden kann; im ersten Fall ist eine Umquartelung natürlich nicht erforderlich. Haben wir also 2 miteinander konkurrierende Reaktionen: Kettenbildung und Cyclisierung, so wird unter sonst gleichen Verhältnissen im Falle der geraden C-Atomzahl die Cyclisierung gegenüber der bei der nächststehenden Verbindung mit ungerader Kette begünstigt sein. Das ist aber gerade das, was Ziegler in einer Reihe sehr bemerkenswerter Arbeiten beobachtet hat²⁴⁾, als er Dicyanide der Formel

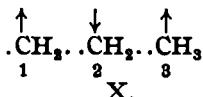


mit Hilfe von Lithium-äthyl-anilin kondensierte. Bei den höheren Dinitrilen, bei denen störende Nebenwirkungen zurücktreten, alternieren die Ausbeuten bei der Cyclisierung immer in der Weise, daß die Ausbeute an Cyclisierungsprodukten bei den paarigen Verbindungen höher ist als bei den benachbarten unpaarigen. Auch hier wird also die Reaktion durch die Spinkombinatorik beherrscht.

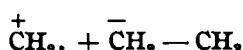
¹⁸⁾ A. 504, 94 [1933]; B. 67 (A), 139 [1934]; daselbst weitere Literaturangaben.

C) Mechanismus der Spaltung.

Wir kommen nunmehr zurück zur Deutung unserer Spaltungsregeln. Wir denken uns also, daß die schnellen B-Elektronen in die Räume der einzelnen Elektronenpaare dringen, die die C—C-Bindungen bilden, die wegen ihrer kleineren Bindungsenergie leichter als die C-H-Bindungen gesprengt werden. Diese Elektronenpaare seien in irgend einem Zeitpunkte der Reaktion ganz oder nahezu ganz entkoppelt, befinden sich also in Zuständen, die die Valenztheoretiker als nulle Näherung bezeichnen. Wir nehmen den einfachsten Fall, das Radikal Propyl, das leicht in Äthylen und Methyl zerfällt.



X.



XI.



XII.

Wenn nun das freie Valenzelektron von 1 mit dem Spin \uparrow in den Raum des Elektronenpaares C—C eindringt und die Entkopplung ganz oder nahezu beendet ist, dann sind 2 Möglichkeiten vorhanden: entweder es entstehen 2 freie Ionen (XI) oder das B-Elektron des Kohlenstoffs 1 verdrängt das A-Elektron des gleichen Atoms vom gleichen Spin, ohne daß sich irgend etwas ändert. Nun ist die Reaktion XI nicht möglich, da die Bildung von freien Ionen einen höheren Energieinhalt der B-Elektronen der Radikale voraussetzt ($\gg 3$ V), als sie besitzen. Es tritt also keine Sprengung in 1.2 ein, wie es der Regel entspricht. Bei dem Eindringen in den Raum C—C

ist mit Rücksicht auf das Pauli-Prinzip, wonach in einer Zelle nur 2 Elektronen entgegengesetzten Spins untergebracht werden können, nur eine Möglichkeit, die der Reaktion XII, vorhanden. Das Zwitterion $\begin{array}{c} + \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$ ist wegen der geringen Elektronenaffinität von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen²⁵⁾ nicht existenzfähig und geht in Äthylen über; wir erhalten Äthylen und Methyl, wie es der Beobachtung entspricht.

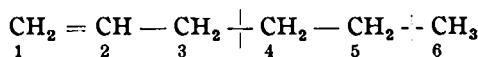
So selbstverständlich die Spaltung in C_2H_4 und $\cdot\text{CH}_3$ beim Propyl zu sein scheint, so wenig ist es die beim α -Butylen $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \end{array}$,

das bei der Crackung unter Wanderung eines endständigen H-Atoms sich leicht in 2 Mol. Äthylen spalten sollte. Man sieht jedoch, daß nach der Regel diese C—H-Bindung verstärkt ist. Hier gibt uns die Ableitung bei der Propyl-Spaltung Auskunft: Die Bindung 2.3 kann durch das B-Elektron des Kohlenstoffatoms 2 mit Rücksicht auf die Spinverteilung nicht gesprengt werden, sondern nur die Bindung C—C und hier tritt denn auch die Sprengung bei

$\begin{array}{c} 8 \quad 4 \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$ 600° ausschließlich ein²⁶⁾, es entsteht Propylen und Methan, wobei die fehlenden zwei Wasserstoffatome einem zweiten Butylen-Molekül unter Butadien-Bildung entnommen werden. Das B-Elektron (B_1) von C_1 können wir mit Rücksicht auf die größere Entfernung unberücksichtigt lassen; die Wirkungen von B_1 und B_2 überlagern sich, wobei das den Spaltungsstellen nähere B_2 den Ausschlag gibt. Eine einfache Überlegung zeigt, daß bei allen folgenden Bindungsstellen das gleiche Alternieren eintritt, wobei die Abnahme der

²⁵⁾ H. B. Wahlin, Physical Rev. [2] 19, 173 [1922]; L. B. Loeb, Philos. Magazine [6] 48, 229 [1922]; Handb. Physik 22, 375 [1936].

Intensität sich ohne weiteres aus dem Wachsen des Abstandes von der Störstelle ergibt. Wie ich früher gezeigt habe¹⁰⁾, beträgt die durch die größere Entfernung hervorgerufene Erhöhung der Aktivierungswärme für die Spaltung in 5.6 gegenüber der in 3.4 z. B. im α -Hexylen:



etwa 5 Cal. Dieser Unterschied genügt, um z. B. die Glucose-Spaltung in 5.6 bei mäßiger Temperatur ganz zurücktreten zu lassen¹⁰⁾.

Somit sind die „Regeln“ abgeleitet. Ihre Deutung war deshalb besonders einfach, weil die Dissoziationsvorgänge, um die es sich hier handelt, in nullter Näherung so beschrieben werden können, als wenn die die Kette bildenden C-Atome entkoppelt wären. Es handelt sich ja in diesem Falle, wie London gezeigt hat²⁸⁾, nicht mehr um ein System von Elektronen, sondern um ein System von Atomen bzw. Atomgruppen. Dann aber treten, wie das Butylen- und Butadien-Beispiel zeigen, an aufeinander folgenden C-Atomen Elektronen entgegengesetzter Spinrichtung auf. Dringen in die Räume zwischen 2 C-Atomen Elektronen bestimmter Spinrichtung, die B-Elektronen, dann können sie Spinpaare nur mit den Elektronen antiparallelen Spins bilden. Da diejenigen Kombinationen aus Energiegründen nicht möglich sind, die zur Bildung freier Ionen führen, so bleiben nur bestimmte Spaltmöglichkeiten übrig, die mit den durch die Regeln gegebenen übereinstimmen.

Die hier auf Grund der Fermi-Statistik und Spinkombinatorik entwickelten Vorstellungen geben wohl zum ersten Male ein einfaches Bild von dem kinetischen Verhalten der Valenzelektronen in einem ungesättigten, organischen, reagierenden Molekül.

Ludwigshafen a. Rh., Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G.

337. B. A. Kasansky und A. F. Plate: Aromatisierung einiger Cyclopentan-Homologen und Paraffine in Gegenwart von Platin-Kohle.

[Aus d. Zelinsky-Laborat. für organ. Chemie d. Moskauer Staats-Universität.]
(Eingegangen am 22. Juni 1936.)

Von Zelinsky, Kasansky und Plate ist gezeigt worden, daß Cyclopentan¹⁾ und seine einfachsten Homologen²⁾ — Methyl-, Äthyl- und Propylcyclopentan — in Gegenwart von Platin-Kohle in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei 300—310° unter Ringsprengung hydriert werden und dabei, so weit man auf Grund der Elementaranalyse und der physikalischen Eigenschaften urteilen kann, in Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe mit Iso-Struktur übergehen. Als wir die Untersuchung der Kontakt-Umwandlungen bei weiteren Homologen von Cyclopentan unter den oben gegebenen Bedingungen aufnahmen, stießen wir auf eine ganz unerwartete Erscheinung. *n*-Butyl-cyclopentan, *sek.* Butyl-cyclopentan und Isoamyl-cyclopentan wurden in einer Wasserstoff-Atmosphäre nicht nur unter Bildung

¹⁰⁾ Ztschr. Phys. 46, 461 [1928].

¹⁾ B. 66, 1415 [1933].

²⁾ B. 68, 1869 [1935].