gehenden Verkettung der vier Ringkohlenstoffatome bemerkbar, die bisher auf Grund der chemischen Untersuchung angenommen werden mußte, aber nicht bewiesen werden konnte.

Alkali wirkt nicht zerstörend auf den Ring, sondern bildet ein Estersalz, wie auch schon chemisch gezeigt wurde.

Über die Carbonylgruppe in statu nascendi;

von

A. W. Stewart.

Unter diesem Titel hat Petrenko-Kritschenko¹⁾ eine Kritik meiner Ansichten über die Reaktionen der Carbonylgruppe veröffentlicht; und da er augenscheinlich meine jüngste Veröffentlichung auf diesem Gebiete²⁾ nicht gelesen hat, sehe ich mich gezwungen, eine Streitfrage, die ich als abgeschlossen betrachtet habe, wieder zu berühren.

Petrenko-Kritschenko wirft mir einmal vor, daß nach meiner Ansicht Enolisierung immer stattfinden könne, um eine Ketonreaktion im Gang zu bringen; aus den Reaktionen der Carbonylgruppe des Benzophenons und des Benzaldehyds zieht er den Schluß, daß die Hypothese der naszierenden Carbonylgruppe fehlgeschlagen sei. Sodann behauptet er, daß meine Ansichten nicht auf die cyclischen Amine, die eine höhere Reaktionsfähigkeit als die aliphatischen Amine zeigen, übertragen werden können.

In bezug auf die Hauptfrage möchte ich gern betonen, daß ich in keiner Weise die bequeme Hypothese der sterischen Hinderung verwerfe. Manchmal gibt uns diese Hypothese einen klaren Begriff von den Hinderungen, die bei einigen Reaktionen wirksam sind und zwar in Fällen, wo die Stammsubstanz gewissen Reaktionen unterzogen werden kann, die Derivate aber diese Reaktionen nicht erleiden. Selbst wenn wir aber diese Hypothese (solange sie anwendbar erscheint) annehmen müssen,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 81, 314.

²⁾ Stewart, Recent Advances in Organic Chemistry, London 1908, S. 242 ff.

kann man unmöglich die Tatsache unbeachtet lassen, daß verschiedene Reaktionen nicht im Einklang mit der sterischen Hypothese stehen. Zum Beispiel möchte ich Acetylmesitylen (I) und Mesitylgyoxylsäure (II) anführen.¹⁾ Ersteres gibt mit Phenylhydrazin kein Hydrazon, während Mesitylgyoxylsäure sich leicht mit Phenylhydrazin verbindet.

Wenn die Hypothese der sterischen Hinderung richtig wäre, so müßte die Carboxylgruppe einen größeren Widerstand als die Methylgruppe gegen die Hydrazonebildung ausüben. Es ist also klar, daß wir hier mit einem unbekannten, neuen Einfluß zu tun haben.

Erforschen wir die Faktoren, welche die Reaktionen beeinflussen, so ist klar, daß zwei in der Hauptsache maßgebend sind: 1. die sterische Hinderung, und 2. die Reaktionsfähigkeit der Gruppen, die an den Reaktionen teilnehmen. Überwiegt der erste, dann werden wir Resultate erhalten, die mit den sterischen Ansichten im Einklang stehen. Überwiegt die Reaktionsfähigkeit, und treten die sterischen Faktoren in den Hintergrund, so müssen wir zu einer anderen Hypothese Zuflucht nehmen, die eine Erklärung der abnormen Reaktionen der betreffenden Gruppen geben kann.

In dem Fall der cyclischen Ketone und Amine können wir die beobachteten Phänomene durch eine einfache Annahme der sterischen Hinderung erklären, und in diesem Fall können wir wohl annehmen, daß der zweite Faktor von dem ersten zurückgedrängt ist. Im Gegenteil zeigt die Carbonylgruppe zuweilen Reaktionen, die vom Standpunkt der sterischen Voraussetzung abnorm sind; und daher darf man wohl annehmen, daß in diesen Fällen der zweite Faktor den ersten überwiegt. Wir sind also berechtigt, einen Unterschied zwischen den Reaktionen der Carbonylgruppe und den Reaktionen der Gruppe

¹⁾ Baum, Ber. 28, 3207; V. Meyer, Ber. 29, 835.

zu ziehen, wenigstens bis man abnorme Reaktionen auch bei den Aminen aufgefunden hat.

Seitdem ich, in Gemeinschaft mit Herrn Baly, den Begriff der „naszierenden Carbonylgruppe“ vorschlug, habe ich meine Ansichten etwas modifiziert, um sie leichter verständlich zu machen; und da diese neuen Ansichten nur in einem meiner Bücher (a. a. O.) veröffentlicht sind, scheint es nicht überflüssig, sie hier wiederzugeben.

Ziehen wir die Gruppe

in Betracht, so wird klar, daß die Affinität des Atoms (1) zum Teil auf die Gruppe R, zum Teil auf das Kohlenstoffatom (2) verwendet ist. Die übrige Affinität dient zur Sättigung des Sauerstoffatoms. Die Affinität des Kohlenstoffatoms (2) verteilt sich zwischen dem Kohlenstoffatom (1), der Gruppe X und dem Wasserstoffatom. Da nun eine Beziehung zwischen dem Wasserstoffatom (3) und dem Sauerstoffatom existiert, so wird ein Teil der Affinität dieser zwei Atome zu gegenseitiger Anziehung verbraucht, und je mehr tautomer die Verbindung ist, desto mehr Affinität muß in dieser Weise verbraucht werden.

Von diesem Standpunkt aus stellt man sich das Molekül als ein geschlossenes System vor, in dem die Affinitäten der verschiedenen Atome sich gegenseitig ausgleichen. Zieht man aber die intramolekularen Schwingungen der verschiedenen Atome in Betracht, so werden die Phänomene sich ganz anders gestalten. Es liegt auf der Hand, daß der Einfluß, den das Wasserstoffatom auf das Sauerstoffatom ausüben kann, nicht immer konstant, sondern nach der gegenseitigen Entfernung der zwei Atome veränderlich ist. Nehmen wir an, daß die Atome in einem Molekül in geschlossenen Bahnen um Zentra, die gegenseitig fixiert sind, schwingen, so wird klar, daß das Wasserstoffatom sich bald dem Sauerstoffatom nähert, sich bald davon entfernt. Jede Annäherung zwingt zu einer

Änderung der Affinität der zwei Atome, und eine zweite Änderung findet statt, wenn die Atome sich voneinander entfernen. In dieser Änderung der Affinität glaube ich die Ursache der chemischen Aktivität der Verbindung erkennen zu müssen. Hat man ein stabiles System von Kräften, so wird die Einführung eines neuen Faktors recht schwer; doch wenn das System im unbeständigen Gleichgewichte ist, oder ein fortwährend sich umlagerndes Gleichgewicht vorstellt, so wird es viel leichter verändert werden.

Da nun in den tautomeren Verbindungen die Wasserstoff- und Sauerstoffatome gegenseitig einen großen Einfluß ausüben, so wird natürlich diese Umlagerung der Affinität viel deutlicher zum Ausdruck kommen, als in dem Fall von Aceton, dessen Wasserstoffatome nur wenig labil sind; und wenn man die Acetonwasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt, so wird der mögliche Einfluß auf das Sauerstoffatom noch weiter abgeschwächt; werden drei Wasserstoffatome des Acetons durch Methyl ersetzt, so wird die Reaktivität der Carbonylgruppe stark erniedrigt (Fall des Pinakolins). Dieselben Vorstellungen lassen sich ohne weiteres auf die Fälle von α -Diketonen und Chinonen ausdehnen.

Zum Schluß möchte ich die Hypothese der „naszierenden Carbonylgruppe“ bloß als eine Ergänzung der gewöhnlichen Hypothese der sterischen Hinderung ansehen; sie ist nicht in jedem Fall an Stelle der sterischen Hinderung zu setzen. Die neue Hypothese gibt aber eine bequeme Vorstellung einer Reihe von Reaktionen, die vom sterischen Standpunkt aus anormal sind.

Herr Prof. Petrenko-Kritschenko scheint anzunehmen, daß ich seine Arbeiten zu diskreditieren versucht habe. Daß dies nicht der Fall ist, geht aus meinen Veröffentlichungen hervor, die seinen Untersuchungen viel mehr Raum geben, als andere Bücher derselben Art.

Belfast, The Queen's University.