Herr Prof. Dr. K. Elbs-Giessen:

ÜBER STEREOCHEMISCHE HINDERUNG BEI ELEKTROCHEMISCHEN REDUKTIONEN.

Bei Fortführung der Versuche zur Feststellung der Gesetzmässigkeiten bei der elektrochemischen Reduktion aromatischer Nitrokörper in alkalischer Lösung wurden auch eine Anzahl von Nitrochinolinen in den Kreis der Untersuchung gezogen. Dabei ergab sich, dass das ana-Nitro-*o*-Toluchinolin

einerseits, das ana-Nitro-*p*-Toluchinolin

und das ana-Nitro-*m*-Xylochinolin

andererseits sich durchaus verschieden verhalten; ana-Nitro-*o*-Toluchinolin liefert nämlich in guter Ausbeute Azoxy- und Azoderivate, ana-Nitro-*p*-Toluchinolin und ana-Nitro-*m*-Xylochinolin dagegen ausschliesslich die entsprechenden Aminochinoline.

Vom Kathodenpotential ist dieser Verlauf der Reduktion unabhängig; ein Einfluss des Ring-Stickstoffatoms bleibt ausser Betracht, weil seine Stellung in den drei Stoffen die nämliche ist — alle drei sind ana-Nitrochinoline.

Allgemein erhält man Azokörper bei der elektrochemischen Reduktion aromatischer Mononitrokörper an Nickelkathoden in alkalischer Lösung. Denn die direkten Reduktionsprodukte Nitrosoaryl und Arylhydroxylamin kondensieren sich in Gegenwart von Alkali rasch zu Azoxyverbindungen

$Ar \cdot NHOH + Ar \cdot NO = H_2O + Ar \cdot N=N \cdot Ar$,
wodurch der weitere Verlauf der Reduktion in der Azoreihe bleibt und der direkte Weg zur Bildung von Amin:

$Ar \cdot NO_2 \rightarrow Ar \cdot NO \rightarrow Ar \cdot NHOH \rightarrow Ar \cdot NH_2$
verschlossen wird.

Zahlreiche Ausnahmen von dieser Regel haben sich bisher stets darauf zurückführen lassen, dass das Arylhydroxylamin oder das Nitrosoaryl oder beide Verbindungen ander-

weitige, rasch verlaufende Umsetzungen erleiden, wodurch die Kondensation zur Azoxyverbindung ausbleibt und die Reduktion zum Amin unbehindert weiter schreitet.

Dies gilt für alle *o*- und *p*-Nitroamine und für alle *o*- und *p*-Nitrophenole, deren Nitroso- und Hydroxylaminabkömmlinge sich augenblicklich in Chinonderivate umlagern, die zu Aminen reduziert werden¹⁾. Auf dem Verschwinden des Nitrosoaryls aus der Reaktionsmasse beruht die Tatsache, dass eine Reihe von *o*-Nitroazoverbindungen keine Polyazoverbindungen liefern; sobald hier die Nitro- zur Nitrosogruppe, die Azo- zur Hydrazogruppe reduziert ist, tritt Kondensation zu Phentriazolen ein²⁾:

Die Ursache für das anomale Verhalten einiger Nitrochinoline muss dagegen anderswo gesucht werden, und zwar in einer stereochemischen Hinderung, wie man aus Untersuchungen von E. Bamberger³⁾ ableiten kann. Bamberger hat nämlich gefunden, dass Nitrosoaryl mit Arylhydroxylamin sich nicht zur Azoxyverbindung umsetzen kann, wenn die beiden *o*-Stellungen durch Seitenketten besetzt sind; beispielsweise reagiert Nitrosomesitylen nicht mit Mesitylhydroxylamin unter Bildung von Azoxymesitylen:

liefert nicht

Nun liegt, wie ein Blick auf die Formeln lehrt, die Sache beim ana-Nitro-*p*-Toluchinolin und ana-Nitro-*m*-Xylochinolin genau wie beim

1) Elbs, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 133 bis 138; 141 bis 146 (1900).

2) Elbs und Keiper, Journ. f. prakt. Chemie **67**, 580 bis 584 (1903).

3) Bamberger, Ber. **33**, 3623 (1900).

Nitromesitylen: alle drei Stoffe enthalten die Atomgruppierung:

in allen können die durch Reduktion entstandenen Nitroso- und Hydroxylaminverbindungen infolge sterischer Hinderung sich nicht

zu Azoxyverbindungen kondensieren und fallen deshalb der weiteren Reduktion zu Aminen anheim. Im ana-Nitro-*o*-Toluchinolin dagegen ist nur eine der beiden *o*-Stellungen zur Nitrogruppe besetzt, die Kondensation zwischen Nitroso- und Hydroxylaminverbindung ist also, wenn auch sterisch etwas gehemmt, doch nicht sterisch verhindert, und man erhält folglich normalerweise bei der elektrochemischen Reduktion in alkalischer Lösung Azoderivate.

Diskussion.

Prof. Dr. Anschütz-Bonn: Ich habe in den letzten Jahren eine Gruppe von Reaktionen bearbeitet, die ebenfalls eine sehr merkwürdige stereochemische Hinderung, wenn ich mich des Ausdrucks bedienen soll, zeigt. Bei diesen Reaktionen glaube ich, dass man bis zu einem gewissen Grade auch den Grund dafür angeben kann, warum da die stereochemische Hinderung eintritt. Die Reaktionsreihe ist insofern interessant als sie uns mit einer Klasse von Verbindungen bekannt gemacht hat, von denen ich eigentlich die Hoffnung aufgegeben hatte, sie darstellen zu können. Ich habe Jahre hindurch die Einwirkung der Phosphorchloride auf Phenolkarbonsäuren untersucht. Ich wünschte unter anderem das Chlorid der *o*-Oxybenzoesäure oder Salizylsäure darzustellen, das sich für synthetische Reaktionen verschiedener Art vorzüglich hätte eignen müssen. In der Tat wird die Salizylsäure von Phosphorpentachlorid genau so angegriffen, wie die Benzoesäure selbst. Sie geht in ihr Chlorid über, allein das dabei entstehende Phosphoroxychlorid wirkt auf das Phenolhydroxyl ein und man erhält in ganz glatter Reaktion das *o*-Chlorkarbonylphenyl-orthophosphorsäurechlorid: $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1] \cdot COCl \\ [2] OPOCl_2 \end{Bmatrix}$. Dieselbe

Reaktion hatte schon Archibald Couper untersucht und dabei die Verbindung erhalten und richtig analysiert, der ich den eben genannten Namen beilegte. Allein Kolbe und Lautemann einer- und Kekulé andererseits, die sich nach Couper mit dieser Reaktion beschäftigten, konnten diesen Körper nicht wieder erhalten. Das lag offenbar mit daran, dass Couper zufällig besonders reines Phosphorpentachlorid zur Verfügung hatte, so dass es ihm gelang, dies *o*-Chlorkarbonylphenyl-*o*-phosphorsäuredichlorid unter gewöhnlichem Druck unzersetzt zu destillieren, was den anderen Forschern nicht gelingen wollte. Jede Schwierigkeit bei der Gewinnung dieser Verbindung fällt weg, wenn man die Reaktionsprodukte äquimolekularer Mengen Salizylsäure und Phosphorpentachlorid der Destillation unter stark vermindertem Druck unterwirft.

Auf Grund dieser Reaktion, die ich dann auf die *m*- und die *p*-Oxybenzoesäure übertrug,

habe ich mir gesagt, dass es unter Anwendung von Phosphorpentachlorid nicht möglich sein wird, ein freies Phenolkarbonsäurechlorid darzustellen, denn stets wird das als Nebenprodukt sich bildende Phosphoroxychlorid das Phenolhydroxyl angreifen. Allein als ich Salizylsäuren in den Kreis der Reaktion einführte, die neben dem Phenolhydroxyl noch einen orthoständigen Substituenten enthalten, einerlei ob Methyl, Chlor, Brom, Jod, die Nitrogruppe, hörte die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf das Phenolhydroxyl auf. Es kristallisiert dann bei Anwendung indifferenten Lösungsmittel meist das freie Phenolkarbonsäurechlorid aus, oder es bleibt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels und des bei der Reaktion entstandenen Phosphoroxychlorids zurück.

Das ist eine sehr auffällige Erscheinung, die gezeigt hat, dass man mittels Phosphorpentachlorid die freien Chloride der Salizylsäuren gewinnen kann, die einen orthoständigen Substituenten enthalten.

Wenn man sich nach dem Grunde fragt, warum in diesen Fällen die Reaktion des gebildeten Phosphoroxychlorides auf das Phenolhydroxyl ausbleibt, so wollen wir uns erst einmal vorstellen, was wir von dem Phosphoroxychlorid verlangen. Das Phosphoroxychlorid soll unter Bildung von Salzsäure, wie sonst, so auch in diesem Falle, auf das Phenolhydroxyl einwirken. Nun ist längst festgestellt, dass in verschiedenen Substanzen ein und derselben Gruppe einen ganz verschiedenen chemischen Wert hat. Ich erinnere nur an das Karboxyl der Monokarbonsäuren. Diese Verschiedenheit im chemischen Werte ist wohl unzweifelhaft darauf zurückzuführen, dass in einem Molekül auch diejenigen Atome aufeinander einwirken, die wir im Sinne der Kekulé'schen Valenztheorie als unmittelbar nicht miteinander verbunden annehmen. Wohl veranschaulichen uns diese Kekulé'schen Bindungen, wie ich sie einmal nennen will, die in dem Molekül vorhandenen Hauptbindungen, aber über die Nebenwirkungen der verschiedenen Atome desselben Moleküls aufeinander sagen sie nichts aus. Und doch wird man kaum zu weit gehen, wenn man annimmt, dass in der

kleinen Welt des Moleküls einer chemischen Verbindung jedes Atom auf jedes andere darin enthaltene Atom chemisch wirkt. Bleiben wir bei der uns gewohnten Weise des Ausdrucks, so können wir sagen, dass jedes in dem Molekül einer chemischen Verbindung enthaltene Atom an jedes andere darin enthaltene Atom gebunden ist. Wollten wir das mit Hilfe der Valenzlinien zur Anschauung bringen, so würde ein Netz von Valenzlinien in die Strukturformel einer organischen Verbindung hineinzuzichnen sein. Die grössere oder geringere Stärke der Bindung könnte man durch dicke und feinere Striche zur Anschauung bringen. Einer, der eine solche Zeichnung in angemessener Entfernung betrachtet, würde dann doch nur die dicken Striche deutlich wahrnehmen, d. h. es würde ihm ungefähr dasselbe Bild von der Strukturformel der Verbindung entgegentreten, wie wir es zu sehen gewöhnt sind.

Wenn also bei der Bildung der freien Karbonsäurechloride von Salizylsäuren mit orthoständigen Substituenten mittels Phosphorpentachlorid die Weiterentwicklung des Phosphoroxychlorides auf das Phenolhydroxyl ausbleibt, so wird der Grund vielleicht darin zu suchen sein, dass in diesen freien Karbonsäurechloriden eine Bindung zweiter Ordnung zwischen dem Wasserstoff des Phenolhydroxyls und dem Chlor des Säurechlorides von nicht mehr zu vernachlässigender Stärke vorhanden ist. Machen wir diese Annahme, so müsste das Phosphoroxychlorid, um unter Bildung von Salzsäure mit dem freien, orthoständig substituierten Salizylsäurechlorid reagieren zu können, die Bindung zweiter Ordnung zwischen Phenolhydroxylwasserstoff und Säurechloridchlor lösen. Ist diese Bindung zweiter Ordnung sehr schwach, so wird sie ohne Einfluss auf die Reaktion sein, ist sie von genügender Stärke, dann wird sie die Reaktion verhindern.

Wenn wir uns nach den Kennzeichen fragen, die uns in chemischen Verbindungen das Vorhandensein von Nebenbindungen oder Bindungen zweiter Ordnung von nicht mehr zu vernachlässigender Grösse anzeigen, dann wird es das Ausbleiben erwarteter chemischer Analogiereaktionen sein und das leichte Eintreten von Abspaltungsreaktionen, bei denen die in Bindung zweiter Ordnung angenommenen Atome in Form einfacher Verbindungen austreten. Bei den freien Phenolkarbonsäurechloriden tritt in der Tat die Abspaltung von Salzsäure und Salizylbildung sehr leicht ein.

Ich will die Betrachtungen nicht weiter ausdehnen. Bei vielen sogen. sterischen Hinderungsreaktionen können wir nicht angeben, ob sie auf das Vorhandensein von Bindungen zweiter Ordnung zurückzuführen sind, oder welche Nebenbindung zweiter Ordnung den erwarteten Reaktionsaustritt verhindert. Bei den freien Phenol-

karbonsäurechloriden bietet die oben gegebene Erklärung eine Möglichkeit, dies Ausbleiben der Phosphoroxychloridreaktion zu deuten.

Prof. Dr. Goldschmidt-Christiania: Ich möchte folgendes bemerken. Einen Einfluss einer Orthosubstitution auf das Reaktionsprodukt bei Nitroverbindungen habe ich bei Gelegenheit der Reduktion der Orthonitrobenzoesäure ebenfalls beobachten können, und zwar bei der Reduktion mit alkalischem Zinn, also ebenfalls einem alkalischen Reduktionsmittel. Während die Meta- und Paranitrobenzoesäure dabei ein Gemenge von Azooxy- und Azoverbindungen liefern, gibt die Orthonitrobenzoesäure wenigstens nicht in grösserer Menge Azo- oder Azooxyverbindungen, sondern es entsteht ein anderes Reaktionsprodukt, das noch nicht näher untersucht ist.

Hierbei möchte ich mir die Bemerkung erlauben: warum man solche Reduktionen als stereochemisch gehindert ansieht oder bezeichnet, das ist mir eigentlich nie klar geworden. Man weiss, dass manche Orthoverbindungen sich anders verhalten, langsamer reagieren oder auch anders reagieren wie andere Stoffe, aber ob da etwas Stereochemisches dabei ist, ob wir uns wirklich vorzustellen haben, dass die benachbarten Atomgruppen der Reaktion sozusagen ein Bein stellen, das habe ich nicht einsehen können. Es ist überhaupt mit dieser stereochemischen Beeinflussung ganz merkwürdig. Um bei den Nitrobenzoesäuren zu bleiben: wenn man die drei isomeren Säuren mit Schwefelwasserstoff und Alkalisulphydraten reduziert, hat man einen prachtvollen Fall von sterischer Behinderung. Die Geschwindigkeit verhält sich von ortho zu meta zu para rund wie 1:100:1000, also ortho geht wirklich unendlich langsam gegenüber den anderen. Wenn man die Körper mit alkalischem Zinn reduziert, so gehen ortho und meta ungefähr gleich schnell, para etwas schneller. Wenn man mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert, so ist ortho schneller reduzierbar als meta (para wurde nicht untersucht). Also man sieht, dass die stereochemische Beeinflussung, oder sagen wir diese Verlangsamung der Reaktion, durchaus nicht von der Stellung der Gruppen am Benzolkern allein abhängt, sondern dass vor allem die Reduktionsmittel selbst einen sehr grossen Einfluss üben, und ich glaube nicht, dass wir mit den stereochemischen Erklärungen viel weiter kommen, es sei denn, dass wir die Grösse der Moleküle der einzelnen Reduktionsmittel heranziehen, dass das eine eher herankommt als das andere. Aber es ist doch etwas sehr gewagt, sich auf so etwas einzulassen.

Prof. Dr. Elbs-Giessen: Ich möchte dem Kollegen Goldschmidt ohne weiteres recht

geben. Ich bin der gleichen Ansicht und habe das Wort stereochemisch nur deshalb benutzt, weil dann der Chemiker im allgemeinen weiss, um was es sich handelt. Ich will nichts Bestimmtes mit dem Ausdruck gesagt haben, vor allen Dingen nicht, dass da einer Reaktion ein Bein gestellt wird.

Eine ganz ähnliche Sache habe ich bei der Orthonitrobenzolsulfonsäure beobachtet; diese gibt nur ganz nebenbei *o*-Azobenzolsulfonsäure, während die *p*- und die *m*-Nitrobenzolsulfonsäure in alkalischer Lösung normal die entsprechenden Azobenzolsulfonsäuren liefern. Das passt also ungefähr auf das Verhalten der Nitrobenzoësäuren.

Geheimrat Prof. Dr. Ostwald-Leipzig: Meine Herren! Ich konstatiere mit Vergnügen, dass die Strukturtheorie aus dem Gebiet des stabilen Zustandes bereits in das Dissociationsgebiet eingetreten ist und ganz erhebliche Zeichen von Selbstzersetzung zu geben beginnt. (Heiterkeit.)

Privatdozent Dr. Löb-Bonn: Das verschiedene Verhalten der drei Nitrobenzoësäuren bei der elektrischen Reduktion in alkalischer Lösung habe ich vor bereits acht Jahren beobachtet und, ebenso wie Herr Professor Goldschmidt bei seinen chemischen Versuchen konstatiert, dass

die *o*-Nitrobenzoësäure sich ganz anders verhält, wie die *m*- und *p*-Säure¹⁾.

Auf die Ausführungen von Herrn Professor Elbs zurückgehend, bemerke ich, dass die sterische Hinderung doch nur die verlangsamte Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Nitroso- und Hydroxylaminphase bei Verbindungen mit besetzten Orthostellungen deuten soll. Dann aber, wenn es sich nur um eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeit handelt, ist das Kathodenpotential, dessen Einfluss Herr Professor Elbs ausschliessen will, von maassgebender Bedeutung. Wenn man das Potential so wählt, dass die Reduktion zum Amin nicht eintreten kann oder nur äusserst langsam, dann wird die „sterisch behinderte“ Reaktion vielleicht doch Zeit haben, sich abzuspielen.

In den letzten Jahren habe ich mich viel mit dem Problem des Kathodenpotentials beschäftigt und nachweisen können, dass es bei künstlicher Konstanthaltung des Potentials gelingt, Produkte darzustellen, die bei gewöhnlichen Bedingungen überhaupt nicht auftreten. Z. B. entsteht an Kupferkathoden mit Kupferpulver aus Nitrobenzol im allgemeinen quantitativ Anilin, so dass bekanntlich dieses Verfahren als technisches gilt. Hält man aber das Potential künstlich auf einer bestimmten Höhe, so resultieren andere Produkte, und zwar genau dieselben, wie an einer Platin-kathode bei dem gleichen Potential.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 2, 529 (1896).

Herren G. Bredig und Ernst Stern: DIE CYANIONEN-KATALYSE BEI DER BENZOINBILDUNG.

(Mitteilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Heidelberg.)

Eine bekannte¹⁾ organische Reaktion, die Kondensation des Benzaldehyds zu Benzoin findet²⁾ nach der Bruttogleichung

unter dem katalysierenden Einfluss von Cyankalium und anderen Cyaniden statt. Es genügt bekanntlich die Gegenwart relativ geringer Mengen Cyankalium, um grosse Mengen Benzaldehyd nach obiger Reaktionsgleichung zu kondensieren. Da hier wieder eine typische katalytische Ionenwirkung vorzuliegen schien, haben wir uns die Aufgabe gestellt, die all-

gemeinen kinetischen Gesetze derselben quantitativ zu ermitteln.

Versuchsmethode.

Wie wir durch besondere Kontrollversuche feststellten, bewährte sich als beste analytische Methode die Oxydation des gebildeten Benzoin zu Benzil mit Fehlingscher Lösung, nachdem zuvor der unzersetzte Benzaldehyd und die Blausäure mit Wasserdampf nach schwachem Ansäuern abdestilliert waren. Die Menge des reduzierten und gewogenen Kupfers diente als Maass des gebildeten Benzoin. Die Geschwindigkeitsmessungen der Benzoinbildung geschahen im Thermostaten bei 60° in zugeschmolzenen Glasröhrchen (mit 66 Volumprozent Alkohol).

Ordnung der Reaktion.

Durch systematisch angestellte Versuche ergab sich, dass die kinetische Reaktionsgleichung in Bezug auf den Benzaldehyd zweiter Ordnung

1) Zinin, Liebigs Ann. 31, 329 (1839); 34, 186 (1840). Zincke, ib. 198, 151 (1879), E. Fischer, ib. 211, 214 (1882).

2) Die Reaktion hat übrigens gewisse Aehnlichkeit mit der Kondensation von Aceton unter dem katalytischen Einfluss von Alkalien nach der Gleichung

Vergl. Koelichen, Zeitschr. f. physik. Chemie 33, 129 (1900).