Beitrag zur Natur der Kohlenstoffdoppelbindung;

von

Hugo Bauer.

Vor mehreren Monaten habe ich in einer in den „Berliner Berichten“ erschienenen Mitteilung¹⁾ darauf hingewiesen, daß es eine ganze Reihe von Verbindungen gibt, welchen trotz der sog. Kohlenstoffdoppelbindung, die man in ihnen auf Grund ihrer Synthese oder des Verhaltens analog konstituierter Verbindungen anzunehmen gezwungen ist, die Fähigkeit, Brom zu addieren, abgeht. Bei der systematischen Bearbeitung dieser Erscheinung habe ich gefunden und damals schon hervorgehoben, daß die Fähigkeit einer Kohlenstoffdoppelbindung, Brom zu addieren, vermindert wird, wenn an den beiden Kohlenstoffatomen eine Anhäufung von Phenyl, COOR oder Bromatomen stattgefunden hat.

Die weiteren Untersuchungen in dieser Richtung haben ergeben, daß eine ähnliche Wirkung auch dem Chlor und dem Nitril zukommt.

Es addieren unter gewöhnlichen Umständen nicht

Tetrachloräthylen und

Dichlorstilben.

Verbindungen nun, welche C_6H_5 , COOR und CN neben einander an eine Kohlenstoffdoppelbindung gebunden enthalten, sind, da sie verhältnismäßig leicht erhalten werden können, auch früher schon auf ihr Verhalten gegen Brom untersucht worden. Sie liefern das Material, mit Hilfe dessen man, wenigstens qualitativ, die verschiedene Stärke des Einflusses auf die Fähigkeit Brom zu addieren bestimmen kann.

¹⁾ Ber. 37, 3317 (1904).

Das α -Phenylzimsäurenitril,

addiert leicht Brom und gibt ein faßbares Dibromid.¹⁾

Ersetzt man aber in demselben das mit dem Cyan an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Phenyl durch Carboxäthyl, so erhält man den

α -Cyanzimsäureester,

und bei diesem findet eine Addition von Brom nicht mehr statt.²⁾ Es wird also die Natur der Doppelbindung durch Austausch des Phenyls gegen Carboxäthyl in ganz enormer Weise geändert, oder der Einfluß eines COOR auf die Additionsfähigkeit ist bedeutend stärker als der eines C_6H_5 .

Ersetzt man aber nun in dem α -Cyanzimsäureester das Cyan ebenfalls durch ein COOR, so gelangt man zu dem

Benzalmalonester³⁾,

bei welchem zwar eine teilweise Entfärbung des Broms stattfindet, ohne daß jedoch ein Dibromid in reinem Zustande sich isolieren ließe. Für diese Erscheinung werde ich später eine Erklärung zu geben versuchen. — Jedenfalls sieht man daraus, daß COOR weniger stark die Reaktionsfähigkeit der Kohlenstoffdoppelbindung beeinflusst, als das Nitril.

Die zunehmende Stärke der Beeinflussung läßt sich somit durch das Schema

ausdrücken.

Ein analoges Verhalten zeigen auch die diesen drei Verbindungen entsprechenden Metanitroderivate.

¹⁾ V. Meyer u. Frost, Ann. Chem. 250, 158.

²⁾ Carrick, dies. Journ. [2] 45, 501.

³⁾ Claisen, Ann. Chem. 218, 131.

Das

α -Phenyl-m-nitrozimtsäurenitril,

addiert, ein Dibromid läßt sich isolieren.¹⁾

Der

m-Nitrobenzalmalonester,

addiert schlecht, d. h. Brom wird teilweise entfärbt, das Reaktionsprodukt ist aber nicht einheitlich.

Der

α -Cyan-m-nitrozimtsäureester,

addiert nicht.²⁾

Vergleicht man nun diese Eigenschaft der erwähnten drei Radikale mit ihrem sonstigen Verhalten, so findet man z. B. in der Beeinflussung der Dissoziationskonstanten eine ähnliche Reihenfolge.

Der K-Wert ist bei der Phenylelessigsäure 0,00556

bei dem Halbester der Malonsäure 0,045

bei der Cyanessigsäure 0,37.

Es läßt sich dies also ebenfalls durch das Schema

ausdrücken.

Man kann also wohl sagen, daß die Beeinflussung der Fähigkeit einer Kohlenstoffdoppelbindung, Brom zu addieren, durch die negativierende Wirkung der an die beiden Kohlenstoffatome gebundenen Radikale bedingt ist, und zwar ist ihre Wirkung um so stärker, je negativierender dieselben auch sonst wirken.

Dieselbe Erscheinung beobachtet man auch bei Verbin-

¹⁾ V. Meyer u. Frost, Ann. Chem. 250, 156.

²⁾ Riedel, dies. Journ. [2] 54, 545.

dungen, bei welchen in dem eine Doppelbindung beeinflussenden Phenyl Wasserstoff substituiert wird. Das oben schon erwähnte α -Phenylzimtsäurenitril addiert Brom unter Bildung eines faßbaren Dibromids. Führt man aber in das β -Phenyl eine Nitrogruppe ein, und zwar in p-Stellung, so ist eine Bromaddition nicht mehr zu beobachten. Der Phenylrest allein war also in dieser Gruppierung noch nicht stark genug, um die Bromaddition zu verhindern, er wird es aber, sobald in ihn ein negativierendes Radikal, wie die NO_2 -Gruppe, eingeführt wird. Und weiterhin kommt dann noch die Stellung des Substituenten in Betracht, denn, wie ich oben schon erwähnt habe, läßt sich von dem α -Phenyl-m-nitrozimtsäurenitril ein Dibromid erhalten. Das Para-Isomere dagegen vermag keines zu bilden, und das Ortho-Derivat endlich verhält sich ähnlich wie der Benzalmalonester, Brom wird teilweise ohne Bromwasserstoffentwicklung entfärbt, ein einheitliches Reaktionsprodukt läßt sich aber nicht isolieren. Es hat also den Anschein, als ob die Para-Stellung den stärksten Einfluß ausübe, dann kommt die Ortho-Stellung und die schwächste Wirkung in dieser Richtung käme der Meta-Stellung zu.

Diese Nitroderivate des α -Phenylzimtsäurenitrils sind von V. Meyer und Frost¹⁾ auf ihr Verhalten gegen Brom untersucht. Hydroxylderivate bzw. deren Äther wurden zum Teil auch schon von diesen Forschern, zum Teil dann noch eingehender von Bistrzycki und Stelling²⁾ bearbeitet, doch hat man bei ihrer Untersuchung mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß das Brom außerordentlich leicht substituierend auf das hydroxylierte Phenyl wirkt und es durch Eintritt von Brom noch negativierender macht; dem entsprechend ist in den meisten Fällen von denselben kein, oder doch nur ein sehr labiles Additionsprodukt beobachtet worden.

Die Ursache der Nichtadditionsfähigkeit des Tetraphenyläthens will Biltz³⁾ bei Anlaß der Synthese desselben durch sterische Hinderung erklären, er glaubt in neuerer Zeit⁴⁾

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Ber. **34**, 3081 (1901).

³⁾ Ann Chem. **296**, 230.

⁴⁾ Ber. **38**, 203 (1905).

diese Ansicht dadurch bestärkt, daß er bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Tetraphenyläthen das 9,10-Diphenylphenanthren erhalten hat. Diese Reaktion soll nun erklären, daß die beiden Phenyle an demselben Kohlenstoffatom sich gegenseitig abstoßen, sodaß die Bildung eines Phenanthren-derivates vor derjenigen eines Fluorenderivates bevorzugt ist. Abgesehen davon, daß die Reaktionen mit Aluminiumchlorid in Bezug auf den Reaktionsverlauf in keiner Weise klar liegen, müßte doch nach dieser Auffassung die gegenseitige Abstoßung der beiden Phenyle erst recht Raum für die Addition schaffen. Als Unterstützung für seine Annahme führt Biltz die Additionsfähigkeit des Dibiphenyläthens und des Tetraphenyläthylenoxyds an. Beim letzteren scheint die Addition überhaupt nicht so glatt zu verlaufen, da dasselbe nach Gurgengang und v. Kostanecki¹⁾ mehr als zwei Atome Brom verbraucht. Es geht allerdings aus der Mitteilung nicht klar hervor, ob das überschüssige Brom nur zur Ausfällung des übrigens in allen Lösungsmitteln unlöslichen Bromproduktes nötig ist, oder ob es in Reaktion tritt.

Beim Dibiphenyläthen scheint, vorausgesetzt, daß ihm tatsächlich die zugeschriebene Konstitution zukommt, ein Ausnahmefall vorzuliegen, da der Fluorenrest eher negativierender wirkt als zwei Phenyle.

Die Diphenylglycolsäure hat den K-Wert 0,092.

Die Fluorenmethylsäure dagegen 0,100.

Es müßte also tatsächlich das Fluorenderivat schwerer addieren als ein entsprechendes Diphenylderivat.

Die Additionsvorgänge an und für sich sucht Michael²⁾ unter Aufstellung einer Anzahl von Gesetzen mit dem negativ-positiven Charakter des Kohlenstoffs zu erklären. J. Thiele³⁾ erklärt sie mit seiner bekannten Theorie der Partialvalenz, was mit der Annahme einer Teilbarkeit der Valenz und der Existenz freier Valenzen zusammenfällt. In neuerer Zeit ist Hinrichsen⁴⁾ dafür eingetreten, unter Anlehnung an die Auffassung anorganischer Verbindungen, auch bei or-

¹⁾ Ber. 28, 2311 (1895).

²⁾ Dies. Journ. [2] 60, 286.

³⁾ Ann. Chem. 306, 87.

⁴⁾ Ann. Chem. 336, 223.

ganischen freie, also unbetätigte Valenzen anzunehmen. Diese Annahme erscheint mir nun zur Erklärung der vorliegenden Erscheinungen am geeignetsten, ja man wird durch dieselben zu einem derartigen Gedanken geradezu gedrängt.

Man hat eben dann ganz allgemein in den Verbindungen mit einer sog. Kohlenstoffdoppelbindung zwei Kohlenstoffatome vor sich, welche für gewöhnlich ihre vierte Valenz nicht betätigten. Der Additionsvorgang aber ist dann nichts anderes, als der Übergang der zwei dreiwertigen Kohlenstoffatome in zwei vierwertige. Wie es nun in der anorganischen Chemie eine Reihe von Verbindungen gibt, welche, wenn ein Teil ihrer Valenzen abgesättigt ist, die übrigen nicht mehr, oder nur schwer betätigen, so hat man bei den organischen ungesättigten Verbindungen denselben Fall, wenn die beiden die ungesättigte Verbindung bestimmende Kohlenstoffatome mit einer gewissen Anzahl gewisser stark negativierend wirkender Radikale oder Elemente abgesättigt sind. Gegenstand weiterer Untersuchungen ist es nun, das verschiedene Additionsvermögen der verschiedenen Elemente oder Radikale zu untersuchen, da die Addition, wie ja Nef¹⁾ schon hervorhebt, auch durch die Natur des Addenden bedingt ist.

Es muß aber von vornherein hervorgehoben werden, daß damit der Kohlenstoff eine Ausnahme unter den in dieser Richtung untersuchten Elementen macht. Denn nach den Arbeiten von Ruff²⁾ und von Abegg³⁾ ist die Valenzbetätigung um so größer, mit je negativer wirkenden Elementen das betreffende Element verbunden ist, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

JF ₆	JCl ₃	JBr	
SF ₆	SCl ₄	SBr ₂	
WF ₆	WCl ₆	WBr ₆	WJ ₂ .

Hinrichsen hat bei seinen Untersuchungen in erster Linie Verbindungen mit sog. konjugierten Systemen verwendet. Er fand dabei einige Verbindungen, welche entgegen dem allgemeinen Verhalten dieser Körperklasse, Brom in der 1,4-

¹⁾ Ann. Chem. 298, 208.

²⁾ Ber. 36, 2446 (1903).

³⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 36, 330 (1904).

Stellung zu addieren, solches in der 3,4-Stellung tun. Derartige Verbindungen sind der Cinnamylidenmalonester und die p-Nitrophenylcinnamylidenacrylsäure. Vergegenwärtigt man sich nun die Konstitution dieser zwei, so sieht man sofort, daß in denselben eben kein normales System konjugierter Doppelbindungen enthalten ist, sondern, daß dieselben eine normale Doppelbindung und eine solche enthalten, welche in ihrer Reaktionsfähigkeit durch zwei stark negativierend wirkende Radikale beeinflusst ist. Es ist also von vornherein schon zu erwarten, daß die Addition in erster Linie an der normalen Doppelbindung, als der reaktionsfähigeren, stattfindet.

Es gibt nun aber weiterhin auch Fälle, bei denen wohl eine Betätigung der vierten Kohlenstoffvalenz primär stattfindet, das Reaktionsprodukt ist aber so labil und zeigt deutlich das Bestreben eine Form anzunehmen, welche ihm die Nichtbetätigung der vierten Kohlenstoffvalenz gestattet. Hier sei zuerst an die Erscheinung erinnert, daß unsymmetrische Diphenyläthene primär Brom addieren, aber unter Bromwasserstoffabspaltung in ungesättigte Verbindungen übergehen, wie dies zuerst von Hepp¹⁾ und neuerdings wieder von Hell und mir²⁾ und Hell und Stockmayer³⁾ beobachtet wurde.

Ferner hängt damit wohl auch die leichte Umlagerung verschiedener Verbindungen zusammen, wie diejenige des Cyanoforms resp. des Nitroforms.⁴⁾

¹⁾ Ber. 7, 1411 (1874).

²⁾ Ber. 37, 231 (1904).

³⁾ Ber. 37, 229 (1904).

⁴⁾ Hantzsch u. Osswald, Ber. 32, 641 (1899).

Man kommt hierbei mehr darauf hinaus, bei derartigen Verbindungen eine gewisse Schwäche der vierten Kohlenstoffvalenz anzunehmen, d. h. die vierte Valenz des Kohlenstoffs ist durch eine Anhäufung von stark negativierend wirkenden Radikalen nicht mehr so vollwertig, daß sie ein so stark negatives Element wie Brom zu binden vermag, ohne daß hierbei die Möglichkeit der Addition eines anderen Elementes oder Radikals ausgeschlossen wäre. Wenn man nun diese Schlüsse, zu denen man zuerst bei den Kohlenstoffpaaren gekommen ist, auch auf Verbindungen mit nur einem Kohlenstoffatom anwendet, so habe ich oben schon auf die leichte Umlagerung hingewiesen, die solche Verbindungen unter Annahme einer Form erleiden, welche ihnen die Nichtbetätigung der vierten, also schwächeren Valenz gestattet. Sind es nun aber Verbindungen, bei denen eine derartige Umlagerung nicht möglich ist, so wird eben eine Verbindung mit einem ungesättigten Kohlenstoffatom existieren, und eine solche haben wir in dem Gomberg'schen Triphenylmethyl. Hieraus geht aber weiter hervor, daß die Existenz eines solchen nicht ohne weiteres zu den Unmöglichkeiten gehört, und daß Verbindungen von diesem Typus, bei welchem die Phenyle durch Substitution negativer gemacht sind, noch beständiger sein müssen.

Ein anderes aromatisches Radikal zeigt nun in noch viel erhöhtem Maße als das Phenyl eine Beeinflussung der Dissoziationskonstante der Säuren, es ist dies das α -Naphthyl.

Die Essigsäure besitzt den K-Wert	0,0018
Benzoëssäure	„ „ „ 0,006
α -Naphthoëssäure	„ „ „ 0,20.

Derartige Verbindungen waren bisher noch verhältnismäßig schwer zugänglich. F. S. Acree¹⁾ hat aber im letzten Jahre durch Ausdehnung der Grignard'schen Reaktion auf α -Bromnaphthalin einen Weg gezeigt, mit Hilfe dessen man zu α -Naphthyläthenen gelangen kann. Mit einer eingehenderen Untersuchung solcher Verbindungen bin ich zurzeit beschäftigt.

Endlich habe ich in der oben zitierten Mitteilung in den Berl. Berichten und auch in dieser eingangs schon hervor-

¹⁾ Ber. 37, 627 (1904).

gehoben, daß man bei manchen Verbindungen mitunter eine teilweise Entfärbung des Broms bemerken kann; bei weiterer Untersuchung findet man aber, daß das Reaktionsprodukt nicht einheitlich ist, was z. B. an einem ungenauen Schmelzpunkt deutlich zutage tritt. Infolgedessen lag der Gedanke nahe, vom Gesichtspunkt des Gesetzes der chemischen Massenwirkung aus den Vorgang der Bromaddition an eine ungesättigte Kohlenstoffverbindung als einen reversiblen Prozeß aufzufassen. Andeutungen hierzu sind auch in der Tat vorhanden, so wird vom Tetrachloräthylendibromid $\text{CCl}_2\text{Br}-\text{CCl}_2\text{Br}$ gesagt¹⁾, daß dasselbe beim Erhitzen auf ca. 200° Brom abspalte und Tetrachloräthylen regeneriere. Ferner hat Schenck²⁾ ein Gleichgewicht zwischen Tetraiodäthylen und Dijodacetylen und Jod beschrieben. Ich versuchte nun diesen Gedanken weiter zu verfolgen und untersuchte zu diesem Zwecke den Verlauf der bisher nur als im Sonnenlichte vor sich gehenden Bromaddition an Tetrachloräthylen einerseits und die Dissoziation des Tetrachloräthylendibromids in Tetrachloräthylen und Brom andererseits quantitativ, indem ich von Zeit zu Zeit die verbrauchte bzw. gebildete Brommenge durch Titration mit Thiosulfat bestimmte. Diese Bestimmungen sind durch ein sehr langsames Einstellen des Gleichgewichtes sehr zeitraubend und mühselig und erfordern viele von einander unabhängige Versuchsreihen. Die genauen Angaben dieser auch noch nicht völlig abgeschlossenen Versuche werden in einiger Zeit an anderer Stelle mitgeteilt werden. Hier möge nur angegeben sein, daß bei der Reaktion

in der Tat ein Gleichgewichtszustand sich einstellt, wenn in Tetrachlorkohlenstofflösung bei 25° ca. 30 % des Äthylenkörpers in das Dibromid übergegangen sind, und daß man bei dem durch Einwirkung von Brom auf Tetrachloräthylen im Sonnenlicht erhältlichen Tetrachloräthylendibromid bei $100^\circ-105^\circ$ in Tetrachlorkohlenstofflösung eine Bromabspaltung beobachtet.

¹⁾ Beilstein, Handbuch, IV. Aufl., Bd. I, S. 170.

²⁾ Schenck, Ber. 37, 3453 (1904).

Dadurch erklärt sich denn auch die teilweise Bromaddition bei verschiedenen Verbindungen, bei welchen eben dann das Gleichgewicht ziemlich in der Mitte liegt, während bei denjenigen Verbindungen, welche Brom leicht addieren, das Gleichgewicht so nach der einen Seite verschoben ist, daß wir den Additionsvorgang mit unsern heutigen Hilfsmitteln als praktisch zu Ende verlaufend ansehen müssen. Bei denjenigen aber, welche praktisch kein Bromadditionsprodukt liefern, liegt das Gleichgewicht so nach der andern Seite, daß das gebildete Bromid im Verhältnis zu der Äthylenverbindung verschwindet.

Stuttgart, Kgl. Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie, April 1905.