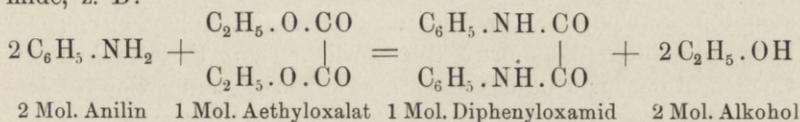


ZUR THEORIE  
DER  
RINGSCHLIESSUNG.

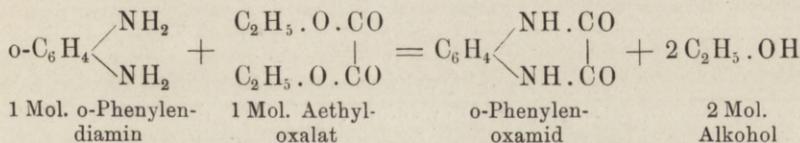
VON  
RICHARD MEYER.

MEMORANDUM

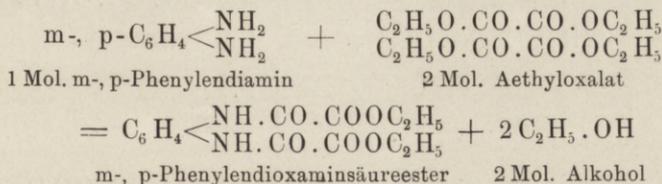
Die Untersuchung, über deren erste und noch sehr bescheidene Anfänge nachstehend berichtet werden soll, ist aus einer früheren, im hiesigen Laboratorium durchgeführten Versuchsreihe über die Einwirkung von Oxalester auf aromatische Amidokörper<sup>1)</sup> hervorgegangen. Bei diesen Versuchen hatte sich gezeigt, dass der genannte Ester mit primären Monaminen sehr leicht unter Abspaltung von Alkohol reagiert, und zwar in demselben Sinne wie mit Ammoniak: Es entstehen substituirte Oxamide, z. B:



Wendet man statt eines Monamins ein Diamin der Benzolreihe an, so zeigt sich in sehr charakteristischer Weise der Einfluss der Isomerie. o-Diamine führen zur Bildung von Oxamiden:



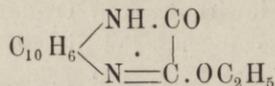
m- und p-Diamine liefern dagegen unter denselben Bedingungen die Ester substituirter Oxaminsäuren:



<sup>1)</sup> R. Meyer und A. Seeliger, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 29, 2640 (1896); R. Meyer, ibid. 30, 768 (1897); R. Meyer und W. Müller, ibid. 30, 770, 775 (1897).

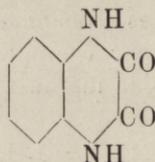
In der Naphtalinreihe wurden analoge Umsetzungen beobachtet, wobei sich die interessante Thatsache ergab, dass die aus 1, 5-Naphtylendiamin entstehende Verbindung grössere Analogie mit der aus 1, 4-Phenylendiamin entstehenden zeigt als das aus 1, 4-Naphtylendiamin resultirende Product.

Die sämtlichen so entstehenden Körper sind farblos; nur das 1, 8-Naphtylendiamin liefert unter entsprechenden Bedingungen, wie schon 1874 de Aguiar gefunden hat<sup>1)</sup>, ein tief rothes Condensationsproduct, welchem nach unserer Untersuchung mit Wahrscheinlichkeit die Formel



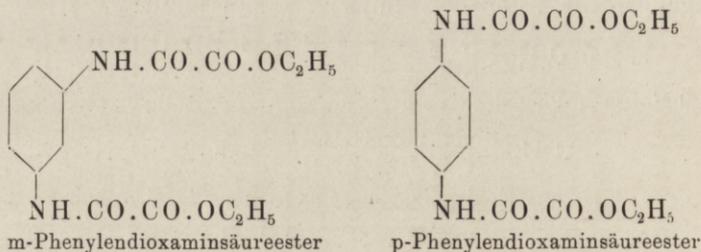
zuzuschreiben ist.

Das besondere Verhalten der o-Diamine erklärt sich leicht aus der benachbarten Stellung der in ihnen enthaltenen Stickstoffatome, welche ebenso wie in zahllosen ähnlichen Fällen zur Ringschliessung disponirt. Im vorliegenden Falle führt die Condensation zur Bildung eines sechsgliedrigen, aus vier Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen bestehenden Ringes:



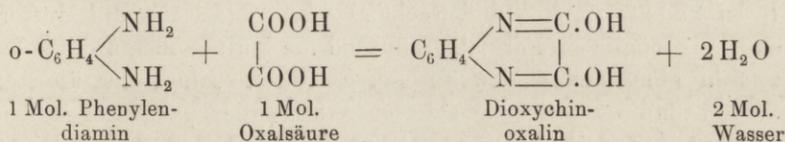
o-Phenylloxamid

Bei den m- und p-Diaminen verhindert die weitere Entfernung der Stickstoffatome einen solchen Ringschluss und es entstehen in Folge dessen Oxaminsäureester:

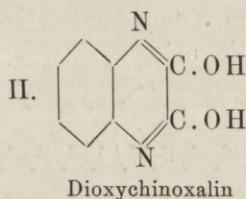
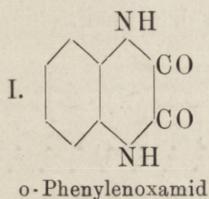


<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 7, 306.

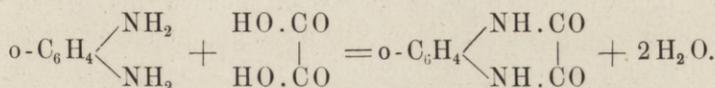
Die o-Oxamide sind sehr hoch schmelzende, in den meisten Lösungsmitteln ausserordentlich schwer lösliche Körper von schwach sauren Eigenschaften und einem nicht sehr starken, aber charakteristischen und ziemlich haftenden, bitteren Geschmack. Bei näherer Untersuchung erwiesen sie sich als identisch mit den kurz vorher von O. Hinsberg durch Condensation von o-Diaminen mit freier Oxalsäure erhaltenen Dioxychinoxalinen<sup>1)</sup>. Hinsberg schreibt ihnen eine von der vorstehenden etwas abweichende Formulirung zu, wie aus der folgenden Bildungs-gleichung hervorgeht:



Der Unterschied beider Anschauungen wird durch die folgenden aufgelösten Formeln noch deutlicher werden:



Wie man sieht, handelt es sich dabei um die Stellung zweier Wasserstoffatome, welche nach der Formel I an Stickstoff, nach II an Sauerstoff gebunden wären, wodurch dann zugleich ein Bindungswechsel der Kohlen- und Stickstoffatome bedingt wird. Die Bildung aus o-Diaminen und freier Oxalsäure wird durch beide Formeln gleich gut erklärt. Bei der obigen Hinsberg'schen Gleichung ist angenommen, dass die CO-Gruppen der Oxalsäure mit den NH<sub>2</sub>-Gruppen des Amins in Reaction treten; die Umsetzung könnte aber auch von den OH-Gruppen der Oxalsäure ausgehen im Sinne der Gleichung:

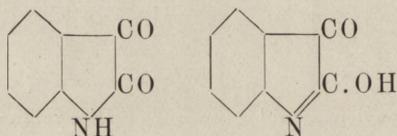


<sup>1)</sup> Liebigs Annal. der Chemie 237, 347.

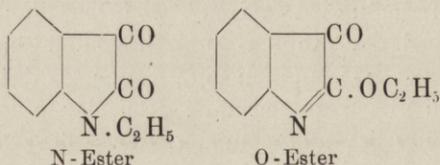
Die Bildung der Körper aus Oxalester, welche unter Abspaltung von Alkohol erfolgt, führt dagegen zunächst nur zu der Formel I; will man trotzdem die Formel II annehmen, so müsste bei der Condensation eine Wanderung zweier Wasserstoffatome vom Stickstoff an den Sauerstoff stattfinden, was bei der Leichtbeweglichkeit dieser Atome nicht ausgeschlossen erscheint.

Fragen dieser Art sind in der organischen Chemie schon oft erörtert, selten aber unzweideutig gelöst worden. In manchen Fällen, die sich im Laufe der letzten Jahre bedeutend gemehrt haben, fand man, dass Körper dieser Art zwei Reihen von Derivaten bilden können, entsprechend den beiden für die Muttersubstanz möglichen Formeln, während die Muttersubstanzen selbst nur in einer der beiden Formen existiren. Eines der ältesten und bekanntesten Beispiele dieser Art ist die Blausäure, welche nur in einer Form bekannt ist, von der sich aber zwei Reihen von Estern ableiten, die Nitrile und die i-Nitrile.

Den Oxychinoxalinen näher steht das durch Oxydation aus dem Indigo entstehende Isatin, für welches man eine der beiden folgenden Formeln annehmen kann:



Aber während das Isatin selbst nur in einer Form existirt, giebt es zwei Reihen von Isatinestern:

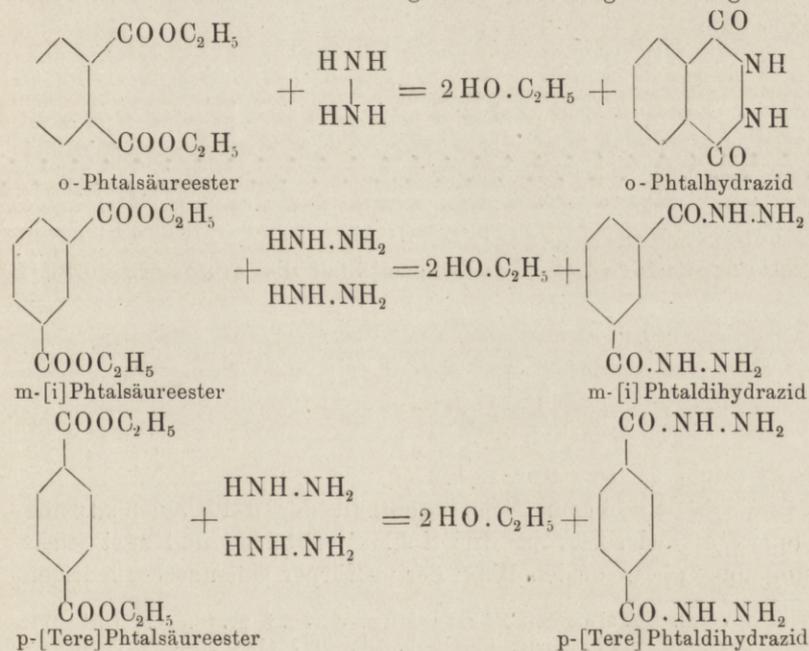


Solche Körper werden als tautomere Verbindungen bezeichnet. Die befriedigendste Erklärung der Tautomerie ist wohl die von Ad. Baeyer gegebene, wonach die beiden für tautomere Körper nach ihren Bildungsweisen oder Umsetzungen möglichen Formeln zwei verschiedenen Gleichgewichtslagen der Atome im Molekül entsprechen. Nur die eine der beiden ist eine stabile, die andere dagegen eine labile Gleichgewichtslage.

Wenn daher bei einer Reaction zunächst die labile Form auftritt, so lagert sie sich gewöhnlich unter Wanderung von einem oder zwei Wasserstoffatomen von selbst in die stabile Form um. Werden dagegen diese leicht beweglichen Wasserstoffatome durch schwerere und daher auch schwerer bewegliche Atomcomplexe ersetzt, so kann dadurch die labile Anordnung der Atome zu einer stabilen werden und daher die Substitutionsproducte der tautomeren Muttersubstanz in beiden Formen existenzfähig sein.

Ob die Condensationsproducte der o-Diamine mit Oxalsäure beziehungsweise Oxalester tautomer sind, oder welche der beiden obigen Formeln ihnen zugeschrieben werden muss, kann vorläufig nicht entschieden werden.

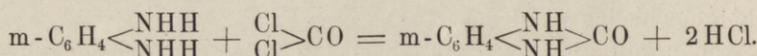
Einen auffallenden Parallelismus zu den vorstehend mitgetheilten Reactionen zeigen die Umsetzungen, welche Th. Curtius und E. Davidis<sup>1)</sup> bei der Einwirkung der drei isomeren Phtalsäureester auf Hydrazinhydrat constatiren konnten und welche ohne Weiteres aus den folgenden Gleichungen hervorgehen:



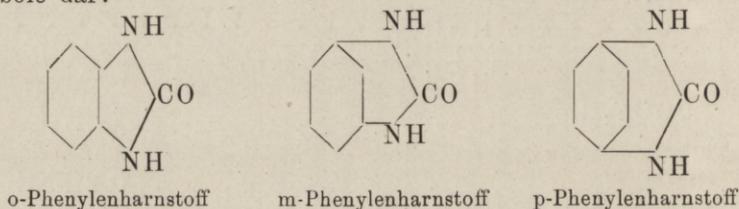
<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Ch. [2] 54, 66 (1896).

Das o-Phtalhydrazid ist dem o-Phenylenoxamid isomer; man möchte es als sein Reciprokes bezeichnen. Beide Körper zeigen denn auch eine ausserordentlich grosse Aehnlichkeit, die sich besonders in der Unschmelzbarkeit und in der geringen Löslichkeit zu erkennen giebt<sup>1)</sup>.

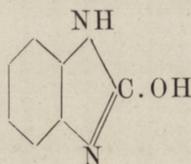
Nach diesen Erfahrungen schien es mir auffallend, dass o-, m- und p-Diamine anscheinend mit gleicher Leichtigkeit in Harnstoffe übergehen. Hier ist die m-Verbindung am längsten bekannt; sie wurde von W. Michler und A. Zimmermann<sup>2)</sup> durch Sättigen einer Chloroformlösung der Base mit Kohlenoxyd erhalten:



Die isomeren Verbindungen können in analoger Weise dargestellt werden (siehe weiter unten), während für alle drei auch noch andere Bildungsweisen bekannt sind. Die genauere Constitution dieser drei Körper stellt sich durch die folgenden Symbole dar:



Für den o-Körper ist übrigens auch die tautomere Formel:



in Betracht gezogen worden<sup>3)</sup>.

Nach den obigen Formeln enthält der o-Phenylenharnstoff einen fünfgliedrigen, aus drei Kohlenstoffatomen und zwei Stickstoffatomen bestehenden Ring; der m-Körper einen sechsgliedrigen

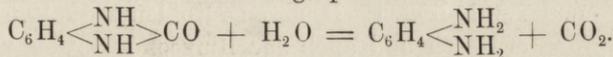
<sup>1)</sup> Vergl. Curtius und Försterling, Journ. f. pr. Chem. [2] 51, 371. — <sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 14, 2177 (1881). — <sup>3)</sup> T. Sandmeyer, Ber. 19, 2654 (1886).

und der p-Körper einen siebengliedrigen Ring. Die beiden letzteren Systeme zeigen eine sehr unregelmässige Gestalt.

Die Gleichgewichtsverhältnisse homocyclischer, nur aus Kohlenstoffatomen bestehender Ringsysteme sind von Ad. Baeyer auf Grund der van 't Hoff-Le Bel'schen Anschauungen über die räumliche Anordnung der Atome in den Molekülen der Kohlenstoffverbindungen eingehend erörtert worden <sup>1)</sup>. Er zeigte, warum fünf- und sechsgliedrigen Kohlenstoffringen von regulärer Form ein besonders hoher Grad von Beständigkeit zukommen müsse, während Ringgebilde von kleinerer oder grösserer Atomzahl in Folge einer bei ihrer Bildung eintretenden intramolekularen Spannung mehr zum Zerfallen geneigt sein müssen und sich dementsprechend weniger leicht bilden können. Während die Stereochemie des Kohlenstoffs seit ihrer vor einem Vierteljahrhundert erfolgten Begründung einen hohen Grad von Ausbildung erfahren hat, haben die übrigen Elemente einer entsprechenden Betrachtungsweise erheblich grössere Schwierigkeiten entgegengestellt. Es ist daher bis jetzt nicht möglich, die Baeyer'sche Spannungstheorie in strenger Weise auch auf heterocyclische Systeme anzuwenden.

Immerhin lässt die Betrachtung der obigen drei Harnstoffformeln erkennen, dass in den Molekülen der isomeren Verbindungen eine sehr verschiedene Spannung herrschen muss, und zwar sicherlich in denen der o-Verbindung eine viel kleinere als in denen der isomeren m- und p-Verbindungen. Der Schluss schien daher gerechtfertigt, dass die beiden letzteren schwerlich dieselbe Beständigkeit besitzen können wie der o-Körper.

Diese Vermuthung hat durch Versuche, welche ich gemeinsam mit Herrn G. v. Lutzau anstellte und über die ich schon auf der Münchener Naturforscher-Versammlung kurz berichtete <sup>2)</sup>, eine schlagende Bestätigung gefunden. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160° oder mit alkoholischem Ammoniak auf 120° werden die m- und p-Amide mit grösster Leichtigkeit in Kohlensäure und Diamine gespalten:

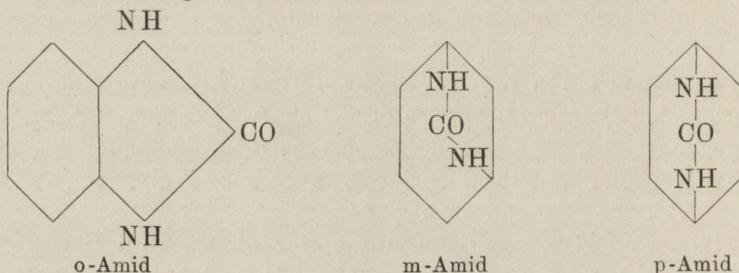


<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 2277 (1885); s. ferner: Ber. 23, 1275 (1890) und Ber. 33, Sonderheft, S. LVIII. — <sup>2)</sup> Verhandlg. d. Gesellsch. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1899, II, 2, 86.

Das o-Amid aber erwies sich diesen Eingriffen gegenüber vollkommen resistent<sup>1)</sup>.

Besser als durch Formeln in der Ebene lassen sich die stereochemischen Verhältnisse mittelst räumlicher Modelle veranschaulichen. Die Anwendung derselben giebt auch von den hier besprochenen Verhältnissen ein wesentlich deutlicheres Bild.

Von dem o-Carbamid muss angenommen werden, dass die beiden Ringsysteme in einer Ebene liegen; für die m- und p-Verbindung giebt aber das Modell ein viel einleuchtenderes Bild, wenn man diese Annahme fallen lässt. Zugleich zeigt sich, dass die p-Verbindung wesentlich symmetrischer gebaut sein dürfte als die m-Verbindung. In die Ebene projicirt, stellen sich die drei Formeln folgendermaassen dar:



Hiernach wird man geneigt sein, der p-Verbindung eine grössere Stabilität zuzuschreiben als der m-Verbindung. Der Unterschied kommt bei den erwähnten qualitativen Versuchen nicht zum Ausdruck, zu Messungen eignen sich diese Verbindungen aber wenig, weil das m- und p-Amid in Folge ihrer ausserordentlichen Schwerlöslichkeit in allen üblichen Lösungsmitteln der vollständigen Reinigung fast unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenstellen; quantitative Versuche an Verbindungen von zweifelhafter Reinheit würden aber vollkommen werthlos sein.

Es war daher wünschenswerth, ein für solche Versuche geeigneteres Material zu besitzen. Die Oxalsäure hatte nur o-Amide geliefert; es war aber denkbar, dass ihre Homologen in Folge der in ihnen enthaltenen längeren Kohlenstoffketten sich weniger spröde erweisen und auch zur Ringcondensation mit m-

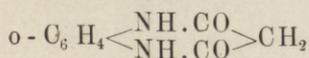
<sup>1)</sup> Die Versuche wurden mit den Carbamiden des o-Toluyldiamins, des m- und p-Phenyldiamins angestellt.

und p-Diaminen zu bringen sein würden. Ich habe daher gemeinsam mit zweien meiner Schüler, den Herren G. v. Lutzau und Joh. Maier, die Condensationsverhältnisse der aromatischen Diamine mit organischen Dicarbonsäuren bezw. deren Estern einem eingehenderen Studium unterworfen. Herr v. Lutzau untersuchte die Umsetzungen der Diamine mit Malon- und Bernsteinsäureester. Herr Maier condensirte die Diamine mit dem Diäthylester der Sebacinsäure und ging dann über zu dem Studium der Reactionen zwischen den Diaminen einerseits und den freien Dicarbonsäuren resp. deren Anhydriden andererseits. Bernsteinsäure und Bernsteinsäureanhydrid waren zunächst Gegenstand der Untersuchung; dann wurde auch die der Bernsteinsäure in vieler Hinsicht so ähnliche Phtalsäure, welche freilich nicht der aliphatischen, sondern der aromatischen Reihe angehört, in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Die experimentellen Einzelheiten dieser synthetischen Versuche sollen später an anderer Stelle ausführlich mitgetheilt werden; hier wird es genügen, einen allgemeinen Bericht über die erhaltenen Resultate zu geben.

Während der Oxalester einfache Umsetzungen zeigte, stieg die Mannigfaltigkeit der Reactionen mit wachsender Kohlenstoffzahl der verwendeten Säure. Meist beschränkte sich die Einwirkung nicht auf eine Umsetzung, sondern es spielten sich mehrere Reactionen gleichzeitig neben einander ab, was die Arbeit nicht wenig erschwerte. Denn es ergab sich daraus die Nothwendigkeit, die Reactionsproducte von einander zu trennen, und die Ausbeute an den einzelnen Verbindungen war in Folge dessen oft eine recht beschränkte.

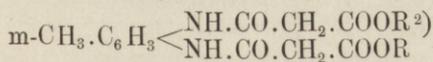
Nachstehend mögen nun zunächst die erhaltenen Körper aufgezählt werden <sup>1)</sup>:



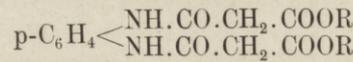
o-Phenylmalonamid



o-Toluylenmalonamid

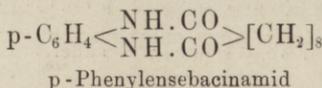
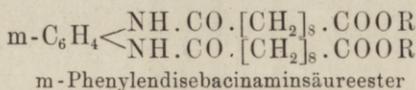
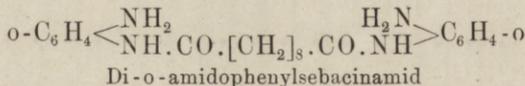
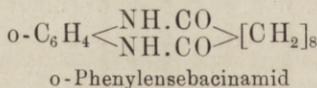
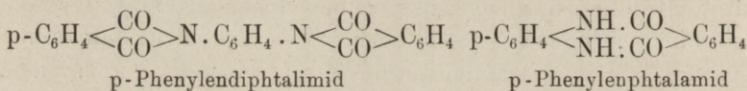
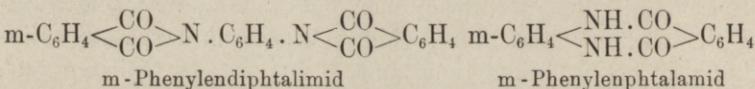
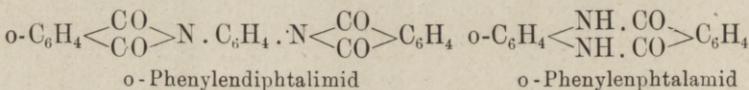
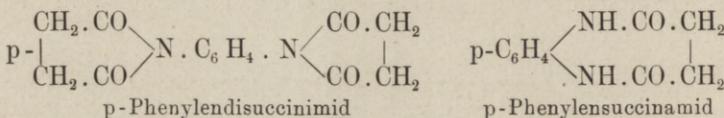
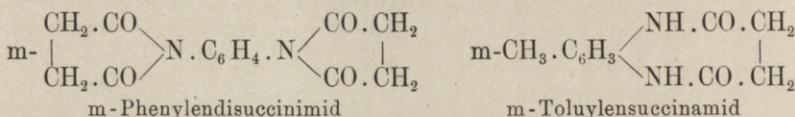
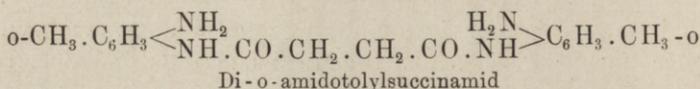
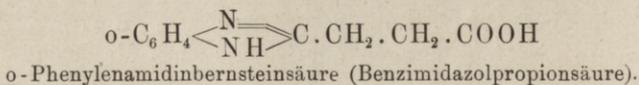
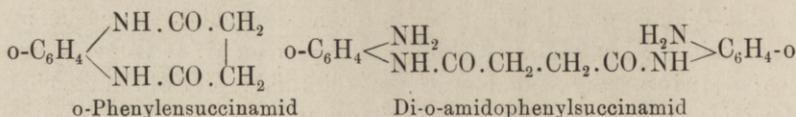


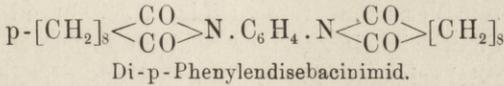
m-Toluyldimalonaminsäureester



p-Phenylndimalonaminsäureester

<sup>1)</sup> Einige derselben sind schon von anderen Chemikern früher dargestellt worden. — <sup>2)</sup> R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.



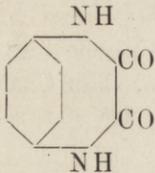


Gelegentlich wurden auch einige Malon- und Succinamide von Monaminen der Benzol- und Naphtalinreihe dargestellt, welche aber für den Gegenstand dieser Abhandlung nicht in Betracht kommen.

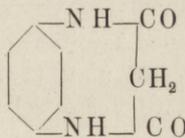
Die obige Zusammenstellung lässt die grosse Mannigfaltigkeit der eintretenden Umsetzungen deutlich erkennen. Eine eingehende Erörterung über die Ursachen des so verschiedenartigen Verlaufes scheinbar analoger Reactionen ist hier nicht beabsichtigt, jedoch seien die folgenden Bemerkungen gestattet.

Wie bereits erwähnt, hatte die Oxalsäure ringförmige Condensationsproducte nur mit o-Diaminen gegeben, das Gleiche gilt nun von der um eine CH<sub>2</sub>-Gruppe von der Oxalsäure differirenden Malonsäure. Die Bernsteinsäure dagegen liefert ein o-, ein m- und ein p-Amid, letzteres sogar mit besonderer Leichtigkeit. Ebenso konnten ringförmige Condensationsproducte ohne Schwierigkeit mittelst der Phtalsäure erzielt werden, während die Sebacinsäure eine solche Verbindung mit o- und p-Phenylendiamin gegeben hat.

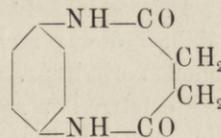
Malonsäure verhält sich also im Wesentlichen noch wie Oxalsäure, von der Bernsteinsäure an tritt aber eine unverkennbar grössere Neigung zur Ringschliessung hervor. Der Grund für das verschiedene Verhalten dieser Säuren ist wohl nur in der verschiedenen Länge der in ihnen enthaltenen Kohlenstoffketten zu suchen: Längere Ketten werden unter sonst gleichen Umständen die Ringschliessung mit geringerer Spannung ermöglichen als kürzere, wie die folgenden Symbole erläutern mögen



p-Phenylloxamid  
nicht bekannt



p-Phenylmalonamid  
nicht bekannt



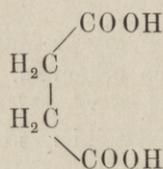
p-Phenylsuccinamid  
bekannt

So erscheint ein kurzer Glasfaden spröde und bricht bei

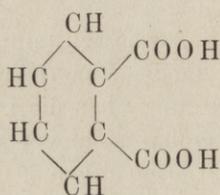
dem geringsten Versuche, ihn zu biegen, während man einen langen ohne Schwierigkeit zu einer Schleife zusammenfügen kann.

Bei der Sebacinsäure besteht die Kette sogar aus zehn Kohlenstoffatomen, die Biegsamkeit wird hier also noch bedeutend grösser sein.

Die Phtalsäure stellt sich der Bernsteinsäure unmittelbar zur Seite:



Bernsteinsäure



Phtalsäure

Die hier ausgesprochene Annahme erhält dadurch eine Stütze, dass man für die drei ersten Glieder der Oxalsäurereihe nach den Affinitätsverhältnissen eher das entgegengesetzte Verhalten erwarten sollte. Die Amidbildung mittelst der Ester erfolgt unter Abspaltung von Alkohol und ist daher gewissermaassen als ein Verseifungsprocess zu betrachten. Nun hat Edv. Hjelt die Verseifungsgeschwindigkeiten normaler Dicarbonsäureester gemessen und gefunden, dass dieselben mit der grösseren Entfernung der Carboxylgruppen sehr stark und in gleichem Sinne abnehmen wie die Dissociationsconstanten<sup>1)</sup>:

	Dissociations- constanten <sup>2)</sup>	Verseifungs- geschwindigkeit
Oxalsäure . . .	10	—
Malonsäure . .	0,158	0,224
Bernsteinsäure .	0,00665	0,088
. . . . .	. . . . .	. . . . .
Sebacinsäure .	0,00238	0,037

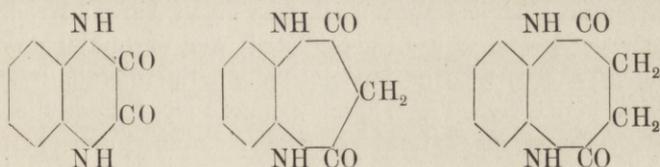
Wäre daher die verschiedene Acidität die Ursache des verschiedenen Verhaltens, so sollte man erwarten, dass Oxalsäure am leichtesten, Bernsteinsäure resp. Sebacinsäure am schwersten die mit der Ringschliessung verbundene Spannung überwindet, während thatsächlich das Gegentheil der Fall ist.

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 31, 1847 (1898). — <sup>2)</sup> W. Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie 3, 281 ff.

Dass die Phtalsäure bei gleicher Entfernung der Carboxylgruppen augenfällig leichter die ringförmigen Amide bildet als Bernsteinsäure, ist aber wohl auf die durch die Anwesenheit des negativen Benzolringes bedingten stärker sauren Eigenschaften der ersteren Säure zurückzuführen. In der That beträgt die Dissociationsconstante der Phtalsäure 0,121<sup>1)</sup>.

Die Ausbeute der synthetischen Versuche an ringförmigen Condensationsproducten war in den meisten Fällen nur eine mässige. Noch kleiner ist die Zahl derjenigen Verbindungen, welche sich für die beabsichtigten, messenden Versuche eignen.

Aus Oxal- und Malonsäure waren ringförmige m- und p-Derivate überhaupt nicht erhalten worden. In der Bernsteinsäurereihe war es zwar gelungen, ein o-, ein m- und ein p-Amid darzustellen; für die messende Vergleichung musste aber das m-Toluylen-succinamid zunächst ausgeschieden werden, da es mit den beiden anderen nicht isomer, sondern homolog ist. Die Sebacinsäure hatte nur ein o- und ein p-Amid gegeben, und die Ausbeute an diesen Körpern war so unzureichend, dass die Darstellung der für derartige Versuche erforderlichen Mengen schon aus ökonomischen Gründen aufgegeben werden musste. Günstiger lagen die Verhältnisse bei der Phtalsäure, und die mittelst dieser erhaltenen Amide wurden deshalb auch zuerst herangezogen. Bei den Amidern der Bernsteinsäure war immerhin ein Vergleich der o- und p-Verbindung möglich. — Im Uebrigen schien es von Interesse, auch die o-Amide der Oxal-, Malon- und Bernsteinsäure



hinsichtlich ihrer Stabilität zu vergleichen.

Um für die Beständigkeit von Ringsystemen, resp. eine in ihnen herrschende Spannung ziffermässige Anhaltspunkte zu gewinnen, kann man an verschiedene Wege denken. Am nächsten liegt es offenbar, die Ringe hydrolytisch zu spalten und den

<sup>1)</sup> W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie 3, 376.

zeitlichen Verlauf der Hydrolyse messend zu verfolgen<sup>1)</sup>. Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist, dass es gelingt, einen Modus der Hydrolyse zu finden, welcher bei den verschiedenen, unmittelbar zu vergleichenden Körpern qualitativ gleich und dabei mit genügender Langsamkeit verläuft. Man konnte hoffen, durch Kochen mit Wasser, oder auch mit verdünnten Säuren oder Alkalilösungen dieses Ziel zu erreichen. Die Amide konnten hierbei entweder in Säure und Base gespalten, resp. in die betreffenden Salze übergeführt werden, oder es konnte die Spaltung auch nur partiell verlaufen und unter Sprengung des Amidringes zu den entsprechenden Anilsäuren führen. Da die Amide nahezu neutrale, resp. ganz schwach saure Körper sind, die freien Diamine aber, im Vergleiche mit der Acidität der angewandten zweibasischen Säuren, schwache Basen, so musste die Hydrolyse mit einer Veränderung in der Acidität der Lösung verbunden sein, welche maassanalytisch zu verfolgen wäre. Ferner war in jedem Falle anzunehmen, dass in Folge der Hydrolyse die elektrolytische Leitfähigkeit bedeutend zunehmen würde, und es ergab sich daher die Aussicht, den Verlauf des Processes durch Leitfähigkeitsbestimmungen zu verfolgen.

Ein anderes Mittel, die in den einzelnen Ringsystemen herrschende Spannung zu bestimmen, ergibt sich aus der Erwägung, dass Systeme verschiedener Spannung offenbar einen verschiedenen Energieinhalt besitzen müssen. Da die Ueberwindung der Spannung bei der Bildung der betreffenden Verbindungen eine Arbeitsleistung ist, also einen Aufwand von Energie erfordert, so muss der Energieinhalt der Verbindung mit der Spannung wachsen. Ein Mittel, diesen Energieinhalt zu bestimmen, bietet nun die Thermochemie. Misst man die molekulare Verbrennungswärme einer Verbindung und berechnet ihre Differenz gegenüber der Verbrennungswärme der in ihr enthaltenen Elemente, so resultirt die Bildungswärme des Körpers. Da bei der Verbrennung die bei der Bildung des Körpers aufgewendete Energie in Form von Wärme frei wird, so wird unter sonst gleichen Bedingungen die Verbrennungswärme um so grösser sein, je grösser die Spannung. Vielleicht ist dies

---

<sup>1)</sup> Den umgekehrten Vorgang der Ringschliessung hat Edv. Hjelt an einer Anzahl von Lactonen in entsprechender Weise studirt.

nicht in aller Strenge richtig; doch darf man nach den bisherigen Erfahrungen annehmen, dass wenigstens bei Körpern ähnlicher Constitution die Verbrennungswärme einen relativen Maassstab für den Energieinhalt bildet.

In seinen Untersuchungen über die Hydrirung geschlossener Ringe hat F. Stohmann auch eine Reihe calorimetrischer Messungen in dem zuletzt angedeuteten Sinne ausgeführt<sup>1)</sup>. Dieselben beziehen sich auf die Carbonsäuren des Dimethylens<sup>2)</sup>, des Tri-, Tetra- Penta- und Hexamethylens, also auf rein carbocyclische Systeme. Die Ergebnisse stimmen im Grossen und Ganzen mit der Baeyer'schen Spannungstheorie, insofern sie zu dem Schlusse führen, dass die Schliessung des Di-, Tri- und Tetramethylenringes einen erheblichen Aufwand von Energie bedingt, während die Schliessung des Penta- und Hexamethylenringes weit weniger Energie erfordert.

---

Wir haben zunächst den thermochemischen Weg betreten<sup>3)</sup>. Zur Bestimmung der Verbrennungswärmen diente eine Hempel'sche Bombe, in welcher die Verbrennungen nach dem Vorgange Berthelot's mittelst comprimirten Sauerstoffs ausgeführt werden. Bei den ersten Versuchen benutzten wir ein in  $\frac{1}{10}^{\circ}$  getheiltes Thermometer, welches später durch ein in  $\frac{1}{50}^{\circ}$  getheiltes ersetzt wurde. Die mit beiden ausgeführten Controlbestimmungen ergaben in den Endresultaten für das letztere keinen höheren Grad von Genauigkeit als für ersteres.

Die Aichung des Apparates geschah durch Verbrennung von Körpern bekannten Wärmewerthes. Als solche benutzten wir Naphtalin, Rohrzucker und Acetanilid. Letzteres wurde bevorzugt, weil es ebenso wie die zu untersuchenden Körper stickstoffhaltig ist. — Nach der Verbrennung der stickstoffhaltigen Verbindungen bemerkten wir beim Oeffnen der Bombe stets einen schwachen Geruch nach Blausäure oder Cyan, doch konnten diese Gase durch Reagentien nicht nachgewiesen werden; ihre Menge

---

<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Chemie [2], 43, 1, 538; 45, 475. — <sup>2)</sup> Nach dem Vorgange Baeyer's wird das Aethylen als zweigliedriges Ringsystem aufgefasst. — <sup>3)</sup> Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden von Herrn J. Maier ausgeführt.

ist daher verschwindend klein und kann auf das Resultat der Versuche keinen Einfluss ausüben.

Bei Anwendung des in  $\frac{1}{10}^{\circ}$  getheilten Thermometers entsprach einer Temperaturerhöhung von  $\frac{1}{10}^{\circ}$  eine Wärmemenge von 0,132 Cal.; für das in  $\frac{1}{50}^{\circ}$  getheilte Thermometer war die Constante 0,135 Calorien pro  $\frac{1}{10}^{\circ}$ .

Beispiel einer Bestimmung der Constanten für das in  $\frac{1}{10}^{\circ}$  getheilte Thermometer. 1,3462 g Acetanilid gaben bei der Verbrennung in der Bombe eine Temperaturerhöhung des Calorimeterwassers von 7,67°. Das Molekulargewicht des Acetanilids ist 135; seine molekulare Verbrennungswärme 1016,8 Cal.; 1,3462 g entwickeln daher bei der Verbrennung

$$\frac{1,3462 \cdot 1016,8}{135} \text{ Cal.},$$

welche die beobachtete Temperaturerhöhung von 7,67° hervor gebracht haben. Demnach entspricht einer Temperaturerhöhung

$$\text{von } \frac{1}{10}^{\circ}: \frac{1,3462 \cdot 1016,8 \cdot 0,1}{135 \cdot 7,67} = 0,1321 \text{ Cal.}$$

Die folgenden Bestimmungen wurden mit Ausnahme der einen, bei welcher es besonders bezeichnet ist, mit dem in  $\frac{1}{10}^{\circ}$  getheilten Thermometer ausgeführt.

Es wurde zunächst das freie o-Phenylendiamin,  $C_6H_4(NH_2)_2$ , in der Bombe verbrannt. Die Darstellung der freien Base im reinen Zustande aus dem Chlorhydrate ist nicht ganz leicht. Sie gelang aber durch Schütteln des Chlorhydrates mit Kalkbrei und Aether; durch gebrannten Kalk wurde dann die ätherische Lösung getrocknet und der Aether abdestillirt, wodurch die Base rein und farblos erhalten wurde.

1. 1,0320 g Diamin bewirkten bei der Verbrennung eine Temperaturerhöhung von 6,00°.

2. 0,9445 g Diamin gaben eine Erhöhung von 5,45°.

Daraus berechnet sich die molekulare Verbrennungswärme ( $M = 108$ ):

$$1. M_w = \frac{108 \cdot 6,00 \cdot 0,132}{0,1 \cdot 1,0320} = 828,8 \text{ Cal.}$$

$$2. M_w = \frac{108 \cdot 5,45 \cdot 0,132}{0,1 \cdot 0,9445} = 822,6 \text{ Cal.}$$

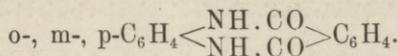
Zu Versuch 2 hatte ein etwas älteres, nicht mehr ganz farbloses Präparat gedient; der Werth 1 dürfte daher der genauere sein.

Ferner wurde der o-Phenylharnstoff,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix} \right\rangle CO$  verbrannt, jedoch konnte aus Mangel an Material nur eine Bestimmung ausgeführt werden.

1,2401 g Harnstoff gaben eine Temperaturerhöhung von  $5,70^\circ$  ( $M = 134$ ).

$$M_w = \frac{134 \cdot 5,70 \cdot 0,132}{0,1 \cdot 1,2401} = 812,0 \text{ Cal.}$$

### Verbrennungswärme der drei Phenylphtalamide.



#### I. o-Phenylphtalamid.

- |    |          |      |                                   |                 |
|----|----------|------|-----------------------------------|-----------------|
| 1. | 0,7494 g | Amid | gaben eine Temperaturerhöhung von | $3,85^\circ$    |
| 2. | 0,9943 „ | „    | „                                 | „ $5,07^\circ$  |
| 3. | 1,0275 „ | „    | „                                 | „ $5,25^\circ$  |
| 4. | 0,8466 „ | „    | „                                 | „ $4,23^{01}$ . |

Berechnung ( $M = 238$ ):

$$1. M_w = \frac{238 \cdot 3,85 \cdot 0,132}{0,1 \cdot 0,7494} = 1613,8 \text{ Cal.}$$

$$2. M_w = \frac{238 \cdot 5,07 \cdot 0,132}{0,1 \cdot 0,9943} = 1599,1 \text{ Cal.}$$

$$3. M_w = \frac{238 \cdot 5,25 \cdot 0,132}{0,1 \cdot 1,0275} = 1605,8 \text{ Cal.}$$

$$4. M_w = \frac{238 \cdot 4,23 \cdot 0,135}{0,1 \cdot 0,8466} = 1581,5 \text{ Cal.}$$

$$\text{Mittel: } M_w = 1600,0 \text{ Cal.}$$

#### II. m-Phenylphtalamid.

- |    |          |      |                                   |                  |
|----|----------|------|-----------------------------------|------------------|
| 1. | 1,1406 g | Amid | gaben eine Temperaturerhöhung von | $5,72^\circ$ .   |
| 2. | 1,2324 „ | „    | „                                 | „ $6,32^\circ$ . |

<sup>1)</sup> Diese Bestimmung wurde mit dem in  $\frac{1}{50}^\circ$  getheilten Thermometer ausgeführt.

Demnach:

$$1. M_w = \frac{238.572.0,132}{0,1.1,1406} = 1573,9 \text{ Cal.}$$

$$2. M_w = \frac{238.6,32.0,132}{0,1.1,2324} = 1598,6 \text{ Cal.}$$

$$\text{Mittel: } M_w = 1586,2 \text{ Cal.}$$

### III. p-Phenylenphtalamid.

1. 0,6976 g Amid gaben eine Temperaturerhöhung von 3,50°.

2. 0,8735 „ „ „ „ „ „ 4,35°.

Also:

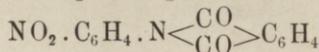
$$1. M_w = \frac{238.3,50.0,132}{0,1.0,6976} = 1573,9 \text{ Cal.}$$

$$2. M_w = \frac{238.4,35.0,132}{0,1.0,8735} = 1567,7 \text{ Cal.}$$

$$\text{Mittel: } M_w = 1570,8 \text{ Cal.}$$

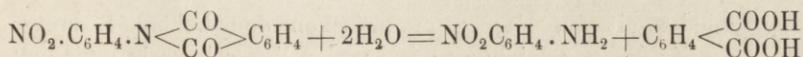
Die Unterschiede sind, wie-man sieht, nicht gross, die Werthe für das m- und p-Amid müssen wohl als identisch angesehen werden. Der Wärmewerth des o-Amides scheint, entgegen der Erwartung, etwas grösser zu sein als der der isomeren Verbindungen; doch ist das Versuchsmaterial noch nicht umfassend genug, um in dieser Hinsicht einen sicheren Schluss zu gestatten. Es erscheint daher auch verfrüht, in eine Discussion dieser Frage einzutreten. Dies muss verschoben werden, bis auch die Amide der Oxalsäure, der Malon- und der Bernsteinsäure in der Bombe verbrannt sein werden.

Die hydrolytische Spaltung ringförmiger Systeme messend zu verfolgen, ist uns bis jetzt noch nicht möglich gewesen. Dagegen konnten wir eine orientirende Versuchsreihe mit den nicht ringförmigen o-, m- und p-Nitrophtalanilen



durchführen <sup>1)</sup>. Beim Kochen mit Wasser zerfallen diese Verbindungen vollkommen in die Componenten:

<sup>1)</sup> Versuche von Herrn J. Maier.



Da die Nitroptalanile farblose, in Wasser praktisch unlösliche Körper, die Componenten aber wasserlöslich und die Nitraniline intensiv gelb gefärbt sind, so verwandeln sich die ursprünglich farblosen Suspensionen durch das Kochen mit Wasser in gelbe Lösungen, deren Farbentiefe mit der Dauer des Versuches zunimmt. Es schien daher möglich, diese Vorgänge colorimetrisch zu verfolgen.

In Jenaer Kolben, welche zunächst längere Zeit mit Wasser ausgekocht worden waren, erhitzen wir die Nitroptalanile mit Wasser möglichst schnell zum Sieden. Der Siedepunkt war in fünf bis sechs Minuten erreicht. Von diesem Momente an, welcher als Beginn der Hydrolyse betrachtet werden konnte, wurden dann in gemessenen Zeitintervallen Proben der Flüssigkeit genommen und in einem Krüss'schen Spectrocolorimeter untersucht. Zum Vergleiche diente eine  $\frac{1}{1000}$  n-Lösung von Nitranilin und Phtalsäure. Der Phtalsäurezusatz erwies sich freilich als nicht nothwendig, da festgestellt werden konnte, dass Nitranilinlösungen ohne Phtalsäure von gleicher Farbstärke waren. In Uebereinstimmung hiermit liess sich aus den verdünnten phtalsäurehaltigen Lösungen Nitranilin mit Aether quantitativ ausschütteln, während von der Phtalsäure kaum etwas in den Aether überging. Ein Salz des sehr schwach basischen Nitranilins mit Phtalsäure scheint demnach in der Lösung nicht vorhanden zu sein.

Sollte eine Probe genommen werden, so wurde das Sieden unterbrochen und möglichst schnell durch fließendes Wasser auf die Temperatur der Vergleichslösung abgekühlt. Vor der Untersuchung im Colorimeter wurden beide Lösungen durch passendes Verdünnen der Vergleichslösung annähernd auf gleiche Farbstärke gebracht. Unterlässt man diese Vorsicht, so gelangt man zu vollkommen unrichtigen Ergebnissen, da der Farbenton der Lösung, offenbar in Folge von Ionisirung, wesentlich von der Concentration abhängig ist. Die n-Lösung erscheint bei einer Höhe von 10 cm weit röther als dieselbe Lösung nach Verdünnung auf das Zehnfache in einer Schicht von 100 cm; die verdünnte Lösung hat einen deutlichen Stich ins Grünliche.

Verschiedenheit im Farbenton zwischen den beiden Lösungen macht aber die Vergleichung ausserordentlich schwierig oder vollkommen illusorisch.

Beispielsweise wurden folgende Ergebnisse erhalten, wobei bedeutet  $t$ : die Zeit in Minuten;  $u$ : die Normalität der Vergleichslösung;  $h_v$ : die Höhe der Versuchslösung;  $h_u$ : die Höhe der Vergleichslösung;  $K$ : die in einer Minute umgesetzte Menge in Normalitäten  $\left(K = \frac{u \cdot h_u}{t \cdot h_v}\right)$ .

I. o-Nitrophthalanil.

$t$	$u$	$h_v$	$h_u$	$K$
35	$\frac{1}{4} \cdot 10^{-3}$	100	58	$0,41 \cdot 10^{-5}$
65	$\frac{1}{4} \cdot 10^{-3}$	99	88	$0,34 \cdot 10^{-5}$
92	$\frac{1}{4} \cdot 10^{-3}$	75	100	$0,36 \cdot 10^{-5}$
120	$\frac{1}{2} \cdot 10^{-3}$	100	88	$0,36 \cdot 10^{-5}$
153	$\frac{1}{2} \cdot 10^{-3}$	90	100	$0,36 \cdot 10^{-5}$
180	$\frac{1}{2} \cdot 10^{-3}$	78	100	$0,36 \cdot 10^{-5}$

II. o-Nitrophthalanil.

$t$	$u$	$h_v$	$h_u$	$K$
60	$\frac{1}{4} \cdot 10^{-3}$	100	54	$0,225 \cdot 10^{-5}$
120	$\frac{1}{4} \cdot 10^{-3}$	100	95	$0,198 \cdot 10^{-5}$
185	$\frac{1}{4} \cdot 10^{-3}$	70	96	$0,185 \cdot 10^{-5}$
225	$\frac{1}{2} \cdot 10^{-3}$	99	84	$0,188 \cdot 10^{-5}$
317	$\frac{1}{2} \cdot 10^{-3}$	88	98,5	$0,175 \cdot 10^{-5}$
377	$\frac{1}{2} \cdot 10^{-3}$	78	100	$0,172 \cdot 10^{-5}$

Die Versuchsdaten für die p-Verbindung sind leider bis auf das Endresultat verloren gegangen.

Die Versuche führen zu dem Schlusse, dass die Zersetzung in wässriger Lösung nahezu eine lineare Function der Zeit ist. Die Berechnung ergibt folgende Beziehungen:

o-Nitrophtalanil	$M_t = 0,36 t \cdot 10^{-5}$
m-                  "	$M_t = 0,180 t \cdot 10^{-5}$
p-                  "	$M_t = 0,250 t \cdot 10^{-5}$

wo  $M_t$  die in  $t$  Minuten hydrolysierte Menge in Normalitäten bedeutet. Durch Multiplication von  $M_t$  mit dem Moleculargewichte der Nitrophtalanile, 138, erhält man die hydrolysierten Mengen in Grammen per Liter.

Der lineare Verlauf des Vorganges lässt darauf schliessen, dass derselbe nicht umkehrbar ist. Dies ist in der That der Fall, da es nicht möglich war, in wässriger Lösung aus den Componenten die unlöslichen Nitrophtalanile zu gewinnen. Zugleich zeigen die Versuchsergebnisse für die drei isomeren Verbindungen sehr erhebliche Unterschiede in der Beständigkeit. Die o-Verbindung wird am schnellsten, die m-Verbindung am langsamsten gespalten.

---

Die mitgetheilten Versuche können nur als Vorarbeiten für eine wirkliche Erforschung des Gebietes betrachtet werden, in welches wir einzudringen wünschten. Die Hauptschwierigkeit liegt in der Beschaffung des Versuchsmaterials, und es wird noch andauernder, geduldiger Arbeit bedürfen, um dieses in ausreichendem Maasse zu erlangen. Aber nur auf der festen Grundlage reichhaltigen Beobachtungsmaterials wird sich ein Beitrag zur Theorie der Ringschliessungen gewinnen lassen, welcher unsere Kenntniss dieser wichtigen Vorgänge in irgend nennenswerthem Grade zu erweitern vermag.

---