

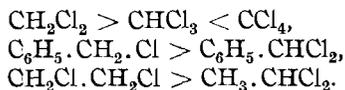
diamino-diphenyl-methan, deren Methan-Kohlenstoff nur aus den aboxydierten Methylgruppen herrühren kann.

Somit sind die sogenannten Michlerschen „Sulfone“ aus der Literatur<sup>4)</sup> zu streichen und im Falle des 4'-Dimethylamino-4-methyl-diphenylsulfons durch die entsprechende Verbindung aus der Dissertation Döring zu ersetzen.

### 131. P. Petrenko-Kritschenko: Über das Gesetz der Periodizität. (III.<sup>1)</sup> Mitteil.; nach Versuchen von A. Rawikowitsch, V. Opotzky, E. Putjata und M. Diakowa.)

(Eingegangen am 15. Februar 1928.)

In der ersten Mitteilung wurde eine gewisse Unabhängigkeit der Aktivitätskurven organischer Halogenverbindungen von dem individuellen Charakter der Reaktive, sowie von selbst bedeutenden Schwankungen der Temperatur und der Konzentration festgestellt. Diese Unabhängigkeit tritt noch deutlicher beim Vergleich unserer Messungen mit der kürzlich veröffentlichten Arbeit von Tronow<sup>2)</sup> hervor. Durch die Beobachtungen Tronows wird, ebenso wie durch unsere, beim Pyridin und Piperidin die folgende Beziehung zur Aktivität von halogenierten Methanen festgestellt:



Während Tronow seine Messungen bei 17° vornahm und kein Lösungsmittel anwandte, wurden unsere Versuche bei 90° und mit 1/10- und 1/20-normalen Lösungen angestellt. Trotz des großen Unterschiedes der Versuchsbedingungen erwiesen sich die Aktivitätsverhältnisse als dieselben. Diese Reihe von Tatsachen gibt mir die Gewißheit, daß die untersuchten Kurven das tatsächliche Verhältnis der Affinität widerspiegeln. Dies wird auch durch den geringen Einfluß des Mediums auf den Charakter der Kurven bestätigt (Fig. 1).

Ein sehr wichtiges Ergebnis lieferte die Untersuchung der Einwirkung des Silbers. Trotz des sehr ausgesprochenen Charakters dieses allereinfachsten Reaktivs zeigte sich, daß in vielen Fällen die Kurven für dieses Reaktiv mit den Kurven für die Reaktive der ersten Gruppe zusammenfallen. Man muß annehmen, daß dort, wo Divergenz der Kurven beobachtet wird, neue chemische Kräfte auftreten. Die Unveränderlichkeit des Charakters vieler Kurven beim Übergang von Methan- zu Äthan-Derivaten, ferner bei Einführung von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und COOH in die Methan-Derivate, das Fehlen eines Unterschiedes in der Einwirkung von Alkalien, Alkoholaten und Silber — alles das zeigt, daß das wichtigste, den Charakter der Kurven bestimmende Moment die Sprengung der Bindung Kohlenstoff-Halogen ist.

<sup>4)</sup> Beilstein, Handbuch d. Chemie, III. Aufl., Bd. II, S. 814, 824.

<sup>1)</sup> Frühere Mitteilungen: B. 59, 2131 [1926], 60, 1324 [1927].

<sup>2)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 1278 [1926].

Die weiteren, hiermit zusammenhängenden Vorgänge der Substitution und Abspaltung spielen nur eine untergeordnete Rolle. Gleichfalls unwesentlich ist, ob eines oder mehrere Halogenatome abgespalten werden. Wie uns der Versuch zeigte, fallen die Konstanten hierbei gewöhnlich; dies bedeutet, daß die folgenden Abspaltungen des zweiten und dritten Halogen-

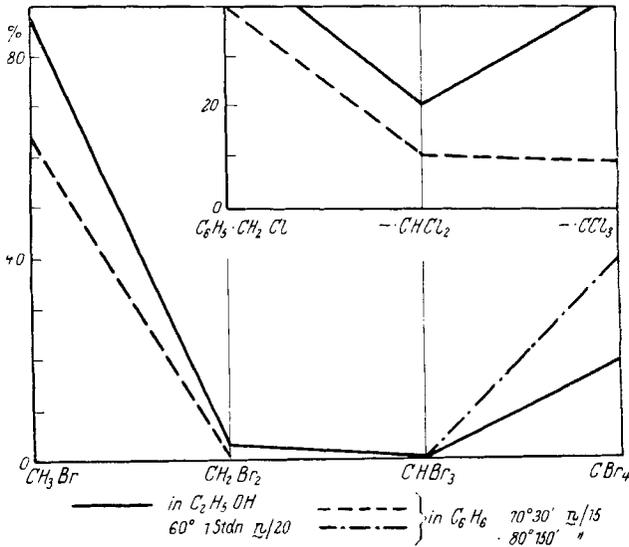


Fig. 1.

atoms langsamer verlaufen als die des ersten, und daß nur durch dieses der Charakter der Kurven bestimmt wird. Unsere Zahlen geben eine zwar nicht ganz genaue, aber doch zutreffende Antwort auf die Frage der Aktivität organischer Halogenverbindungen. Auf einem Gebiet, welches bisher sehr kompliziert erschien, zeigt sich nunmehr Einfachheit.

Tabelle 1.

Reaktiv	Temp. (°)	Zeit in Stdn.	Konzentration	CH <sub>2</sub> Br. COOH	CHBr <sub>2</sub> . COOH	CBr <sub>3</sub> . COOH
KOH .....	40	2	n/10	25	2	20
KOH .....	40	4	n/10	35	2.8	29
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .OH .....	40	5	n/15	22	2	25
Ba(OH) <sub>2</sub> .....	40	4	n/10	44	5	18
TiOH .....	40	3	n/15	7	0	0
H <sub>2</sub> O .....	40	7	n/5	2.5	0	0.5
AgNO <sub>3</sub> .....	40	1	n/15	24	5	98
AgNO <sub>2</sub> .....	25	1	n/15	6	0	37
Piperidin .....	40	4	n/10	87	32	6.5

1. Halogenderivate des Methans<sup>3)</sup>, des Toluols und der Essigsäure.

Bromierte Essigsäuren (Tabelle 1): Die meisten Beziehungen sind die gleichen, wie bei den früher untersuchten chlorierten Essigsäuren. Besonders interessant sind die Versuche mit kolloidalem Silber, das nach Schneider<sup>4)</sup> hergestellt und durch Lösen in Wasser und Fällen mit Äther-Alkohol gereinigt wurde. Zur Stabilisierung wurden die Lösungen mit gewissen Mengen Glycerin versetzt. Äquivalente Mengen der Haloidverbindungen werden mit gleichen Mengen der Silberlösung vermischt. Die Versuche wurden in 80-proz. Alkohol, die Untersuchung der Essigsäure-Derivate in Wasser ausgeführt. Das nicht in Reaktion getretene Silber wurde in schwacher Salpetersäure unter Zusatz eines Oxydationsmittels gelöst und nach Volhard titriert.

Methan-Derivate (Tabelle 2): Die Aktivitätskurve fällt fast zusammen mit der früher für die erste Gruppe der Reaktive studierten; auf die Toluol- und Essigsäure-Derivate wirkt indessen das Silber anders.

Tabelle 2.

Temp. (°)	Zeit in Stdn.	Konzentration				
30	24	n/20	CH <sub>3</sub> Cl 13	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 0	CHCl <sub>3</sub> 12	CCl <sub>4</sub> 12
40	3	n/20	CH <sub>3</sub> Br CH <sub>3</sub> J 10	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> 0 CH <sub>2</sub> J <sub>2</sub> 20	CHBr <sub>3</sub> > 90 CHJ <sub>3</sub> > 90	CBr <sub>4</sub> 100 — —
13	24	n/20	60	20	> 90	—
20	3	n/20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> Cl 6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CHCl <sub>2</sub> 55	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CCl <sub>3</sub> 62	
20	50	n/20	CH <sub>2</sub> Cl.COOH 1.5	CHCl <sub>2</sub> .COOH 3.5	CCl <sub>3</sub> .COOH 27.5	
25	1	n/50	CH <sub>2</sub> Br.COOH 0	CHBr <sub>2</sub> .COOH 9	CBr <sub>3</sub> .COOH 70	

Allgemeine Folgerungen zur Ergänzung der früheren Mitteilungen: Erste Gruppe der Reaktive: Kaliumhydroxyd, Tetramethyl-ammoniumhydroxyd, Tetraäthyl-ammoniumhydroxyd, Bariumhydroxyd, Thallium(I)-hydroxyd, Natriumäthylat und Silber. Bei den Chlorderivaten des Methans ist Periodizität zu beobachten; bei den Brom- und Jodderivaten des Methans, bei den Halogenderivaten des Toluols und der Essigsäure sind dagegen nur die Wendepunkte bewahrt. Ihre allgemeine Regel geht aus der Kurve hervor, siehe Fig. 2, Nr. 1. Alle Reaktive dieser Gruppe, ausschließlich des Silbers, wirken gleichförmig.

Die zweite Gruppe der Reaktive (Ammoniak, Piperidin, Wasser, Alkohol, Silbernitrat, Kaliumacetat, Kaliumrhodanid) verhält sich weniger konstant. Für die Chlor-, Brom- und (teilweise) die Jodderivate des Methans,

<sup>3)</sup> Zur früheren Arbeit (B. 59, 2132 [1926]) tragen wir nach, daß die Reaktionen zwischen Halogenderivaten des Methans und Ba(OH)<sub>2</sub> und TiOH in 50-proz. Alkohol ausgeführt wurden.

<sup>4)</sup> B. 25, 1281 [1892].

sowie für die Reaktion des Piperidins mit Halogen-essigsäuren wurde annähernd die in Fig. 2, Nr. 2 wiedergegebene Kurve ermittelt. Alle Reaktive dieser Gruppe können je nach den Verbindungen, auf welche sie wirken, ihren Charakter ändern und auf andere Weise reagieren. Charakteristisch für die Reaktive der zweiten Gruppe ist die Umkehrung der für die Kurve Nr. 1 ermittelten Verhältnisse. Für die Methan-Derivate betrifft diese Umkehrung die Triderivate; während nach Kurve Nr. 1 bei diesen ein Maxi-

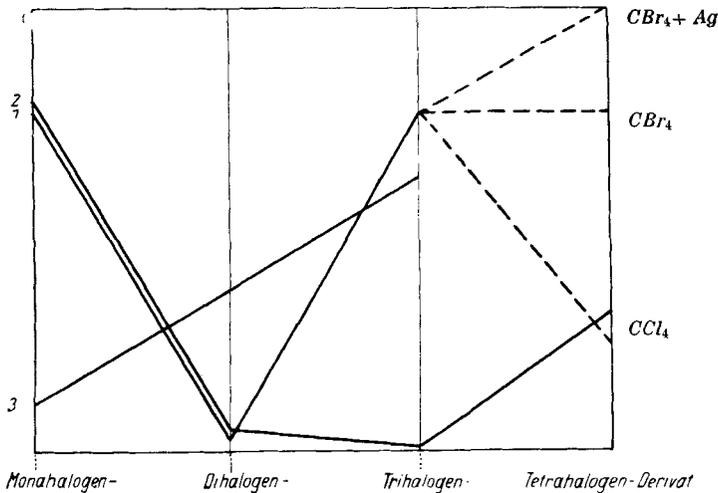


Fig. 2.

mum liegt, ist nach Kurve Nr. 2 hier das Minimum, die Kurve 2 fällt von  $CX_2$  zu  $CX_3$ . Für gewisse Reaktionen des Toluols und der Essigsäure geht die Umkehrung bei den Dihalogenderivaten vor sich. Die Gesetzmäßigkeit  $CX > CX_2$ , die für eine große Zahl von untersuchten Reaktionen aufgestellt worden war, wird hier durchbrochen; man erhält Kurve Nr. 3 in Fig. 2.

Durch folgendes Schema kann veranschaulicht werden, wie die Einwirkung der Reaktive aus der zweiten Gruppe verläuft:

Jodderivate des Methans: Es reagieren nach Kurve Nr. 1 Silbernitrat, Ammoniak, Piperidin; nach Kurve Nr. 2 Wasser und Alkohol.

Chlorderivate des Toluols: Es reagieren nach Kurve Nr. 1 Piperidin und Ammoniak, nach Kurve Nr. 3 Silber, Wasser, Silbernitrat.

Chlorderivate der Essigsäure: Es reagieren nach Kurve Nr. 1 Wasser, nach Kurve Nr. 2 Piperidin, nach Kurve Nr. 3 Silber und Silbernitrat.

Bromderivate der Essigsäure: Es reagieren nach Kurve Nr. 1 Wasser und Silbernitrat, nach Kurve Nr. 2 Piperidin, nach Kurve Nr. 3 Silber.

Man kann die hier in Rede stehenden Verhältnisse durch folgende Hypothese noch anschaulicher ausdrücken: Es existieren zwei voneinander unabhängige Kurven, Nr. 1 und Nr. 2; Kurve Nr. 3, welche einige Reaktionen von Toluol- und Essigsäure-Derivaten kennzeichnet, gleicht der Kurve Nr. 1 in Bezug auf die Bromderivate und die Chlorderivate des Methans, wenn man sie nicht bei  $CX$ , sondern bei  $CX_2$  beginnen läßt. Man kann annehmen,

daß die Kurven Nr. 1 und 3 eine und dieselbe Kurve sind, und daß ihre Lagen davon abhängen, ob sich unter den wirksamen Substituenten die Gruppen  $C_6H_5$  und  $COOH$  befinden oder nicht. Trifft dies zu, so liegt die dritte Kurve vor, anderenfalls wird die Zahl der Substituenten um 1 kleiner als in Wirklichkeit; es liegt dann die Kurve Nr. 1 vor. Auf Grund dieser Erklärung wird die Anwendbarkeit der Kurve Nr. 1 bedeutend erweitert.

Die anorganischen Chlorverbindungen zeigen gleichfalls Wendepunkte. Darauf weist die Tatsache hin, daß die höheren Chlorverbindungen im Vergleich zu den niederen keinen Salz-Charakter haben und Nichtleiter sind<sup>5)</sup>. Auf die Wendepunkte deutet ferner die leichte Zersetzbarkeit von  $S_2F_2$  im Vergleich mit dem stabilen  $SF_6$ <sup>6)</sup> hin.

## 2. Sauerstoffverbindungen.

Besonders interessant sind die bei Erforschung der Acetale und Orthoester gewonnenen Tatsachen. Skrabal<sup>7)</sup> gibt für die saure Verseifung folgende Werte:

$CH_3 \cdot O \cdot C_2H_5$	$CH_2(O \cdot C_2H_5)_2$	$CH(O \cdot C_2H_5)_3$	$C(O \cdot C_2H_5)_4$
sehr klein	$4.68 \times 10^3$	$2.3 \times 10^4$	$3 \times 10^3$

Wir haben ohne Kenntnis dieser Arbeit die Messungen folgendermaßen ausgeführt: Die Einwage des Äthoxyderivates wurde mit der äquivalenten Menge Essigsäure in Benzol erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Alkali neutralisiert und dessen Überschuß zurücktitriert:

Konzentrat.:  $n/2$ , Zeit: 5 Stdn.; Temp.:  $95^\circ$ .

$CH_2(O \cdot C_2H_5)_2$	$CH(O \cdot C_2H_5)_3$	$C(O \cdot C_2H_5)_4$	$(C_2H_5 \cdot O)_2 CH \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$
13.6%	18%	9.7%	3%

Das Verhältnis unserer Werte zueinander ist dasselbe, wie bei Skrabal. Während aber in der Reihe der von uns untersuchten Halogenverbindungen Wendepunkte schon bei Anhäufung von zwei Halogenen eintreten, sind in der Äthoxy-Reihe hierfür vier Substituenten nötig. Skrabal erklärt die geringere Aktivität des Orthokohlensäure-esters durch seinen symmetrischen Bau; diese Erklärung wird aber den Tatsachen kaum gerecht. So zeigt  $CCl_4$ , das symmetrischer gebaut ist als  $CHCl_3$ , eine geringere Aktivität im Verhalten zu den Reagenzien der ersten, aber eine größere Aktivität gegen die der zweiten Gruppe; dasselbe kann man von  $CBr_4$  behaupten. Von Skrabals Standpunkt aus ist jedoch die geringe Aktivität von  $CH_2X_2$  nicht zu verstehen. Anscheinend kommt es hier nicht auf die Symmetrie an, sondern auf andere, wichtigere Umstände.

Bei der Anhäufung von Sauerstoffatomen im Molekül der Nichtmetalle erhöht sich bekanntlich, im Widerspruch zur Regel von Abegg<sup>8)</sup> häufig die Bildungswärme, während das chemische Potential fällt. Diese Tatsachen werden von Vorländer<sup>9)</sup> als Beweis für den Einfluß von Doppelbindungen

<sup>5)</sup> Biltz, Ztschr. physikal. Chem. **100**, 52 [1922], erklärt diese Veränderungen mit Koordinationsformeln; wie können aber diese Formeln die analogen Veränderungen in der Gruppe der organischen Halogenverbindungen erklären?

<sup>6)</sup> Centnerszwer, Strenk, B. **56**, 2249 [1923], **58**, 914 [1925].

<sup>7)</sup> Monatsh. Chem. **47**, 47 [1926].

<sup>8)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **39**, 336 [1904].

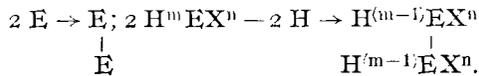
<sup>9)</sup> A **320**, 114 [1902].

auf die Aktivität angeführt. Da sich aber bei den Metallderivaten häufig die umgekehrten Verhältnisse finden, so betrachte ich die Doppelbindungen in der vorliegenden Frage als einen minder wichtigen Umstand und sehe diese Beziehungen als Hinweis auf Wendepunkte an.

Betrachtet man die Eigenschaften der Oxyde  $R_2O \dots R_2O_7$  in ihrer Abhängigkeit von der Stellung im periodischen System, so beobachtet man in Harmonie mit der üblichen elektrochemischen Anordnung eine kontinuierliche Reihe von Übergängen von Alkalien zu Säuren. Bei der maximalen Anhäufung in  $RO_4$  jedoch verschwinden die sauren Eigenschaften und die Fähigkeit zur Hydratbildung beinahe<sup>10)</sup>. Nach meiner Auffassung liegt hier im höchsten Stadium der Anhäufung ein Wendepunkt der Verhältnisse.

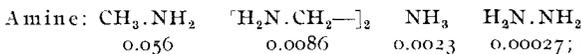
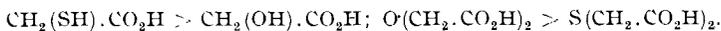
### 3. Verdoppelung der Funktionen.

Unter den vielen Erscheinungen des Einflusses der Anhäufung ist besonders der Fall der Verdoppelung von Funktionen interessant:



Der allgemein angenommenen Auffassung zufolge muß man hier eine Verstärkung aller Einflüsse erwarten, welche die einfacheren Moleküle kennzeichnen; in Wirklichkeit wird aber hier oft eine Umkehrung beobachtet.

Metalloide: Der Übergang vom Atomzustand in den molekularen ist immer an ein Fallen der Aktivität gebunden. Auch die Assoziation ruft fast immer eine Verminderung der Aktivität hervor. Beispiele sind Wasser und Flußsäure, deren schwach saure Eigenschaften ihrer Stellung im periodischen System nicht entsprechen. Die Assoziation kennzeichnet den Hydroxylrest, zeigt sich aber nicht merklich beim Rest  $-SH$ ; sie verschwindet ebenfalls bei Bildung des Äther-Komplexes  $-C-O-C-$ . Hierdurch erklären sich die Beziehungen, welche die Verwunderung selbst namhafter Chemiker hervorriefen<sup>11)</sup>:



dasselbe gilt für  $PH_3$  und  $P_2H_4$ .

Alkohole: Nach den Versuchen von N. Menshutkin gilt:  $CH_3.OH > HO.CH_2.CH_2.OH$ . Wir haben die Esterifizierung des Triphenyl-carbinols mit der des Benzpinakons verglichen, ferner die der Milchsäure- und Weinsäure-ester. Immer ergaben sich dieselben Beziehungen der Aktivität; vergl.

Tabelle 3.

Lösungsmittel: Benzol;  $T = 15^0$ ;  $t = 11'$ .

Alkohol	n für HCl	n für Alkohol	Umsetzung %
$(C_6H_5)_3C.OH$ .....	0.106	0.089	88
$(C_6H_5)_2C(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$ ....	0.106	0.102	0

<sup>10)</sup> Wiss. Forschungsber. anorgan. Chem. (Rob. Schwarz) **16**, 117 [1927].

<sup>11)</sup> V. Meyer und P. Jacobson: Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. I, Teil II, S. 554; Ostwald, Ztschr. physikal. Chem. **3**, 187 [1889].

Tabelle 4.

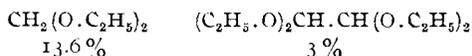
Lösungsmittel: Benzol; T = 120°; n = 1/10.

Reaktiv	t in Stdn.	CH <sub>3</sub> .CH(OH). COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Umsetzung %	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOC.CH.OH C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOC.CH.OH Umsetzung %
CH <sub>3</sub> .COOH .....	360	11.9	6.25
CH <sub>2</sub> Cl.COOH .....	23	13.75	8.5
CHCl.COOH .....	144	33.1	14.4
CHCl <sub>2</sub> .COOH .....	23	26.8	10.0
CHCl <sub>2</sub> .COOH .....	176	34.9	13.7
CCl <sub>3</sub> .COOH .....	17	35.0	7.25
CCl <sub>3</sub> .COOH .....	181	48.25	22.5

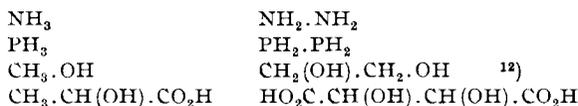
die Tabellen 3 und 4. Das Fallen der Aktivität kennzeichnet die Vereinigung nicht nur identischer Gruppen, sondern auch der nahe verwandten.



Acetale: Nach unseren früher beschriebenen Versuchen ist:



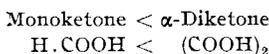
Neben dieser Erscheinung der abnehmenden Aktivität tritt unerwarteterweise als Folge der Anhäufung die Fähigkeit der leichten Oxydierbarkeit hervor:



Hier läßt sich noch die Beziehung anführen:



Verbindungen mit Carbonylgruppen: Verdoppelung der Funktionen führt zur Erhöhung der Aktivität:



Unsere vergleichenden Messungen der Halogenderivate des Äthans und Methans ergaben Folgendes: Bei methylierten Methan- und Äthan-Derivaten (vergl. Tabellen 5, 6, 7)<sup>13)</sup> ergeben sich die Beziehungen:

<sup>12)</sup> Tronow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 1927, Protokoll Nr. 7. — Die leichte Oxydierbarkeit des Äthylenglykols und der Weinsäure widersprechen der in die Handbücher übergegangenen Regel von Vorländer (Henrich, Theorien der organischen Chemie, S. 78 [1924]).

<sup>13)</sup> In diesen Tabellen bedeutet x die Zahl der ccm alkoholischer Kalilauge, die zur Titration von 10 ccm Lösung gebraucht werden; bei ∞ bedeutet x die Anzahl der ccm, die der ganzen Menge des Bromides äquivalent sind.

K	
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{Br}$ .....	$1.32 \times 10^{-7}$
$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{Br}$ .....	$1.37 \times 10^{-2}$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Br}) \cdot \text{C}(\text{Br})(\text{CH}_3)_2$ .....	$8.9 \times 10^{-4}$

Tabelle 5.

0.08088-n.  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{Br}$ ;  $T = 18.5^\circ$ ; Lösungsmittel: 80 Tle. 95-proz. Alkohol + 20 Tle. Wasser.

t	$t_2 - t_1$	x	Umsetzung %	$k \times 10^7 / 2.3026$
4'	4'	0.02	0.029	
1125'	1121'	0.12	0.175	5.71
4005'	2880'	0.37	0.541	5.52
6893'	2888'	0.64	0.935	5.96
11690'	4797'	1.07	1.56	5.77
$\infty$		68.43		

Mittel: 5.74

$$k = 5.74 \times 2.3026 \times 10^{-7} = 1.32 \times 10^{-7}.$$

Tabelle 6.

0.05584-n.  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{Br}$ ;  $T = 18.5^\circ$ ; Lösungsmittel: 80 Tle. 95-proz. Alkohol + 20 Tle. Wasser.

t	$t_2 - t_1$	x	Umsetzung %	$k \times 10^3 / 2.3026$
4'	4'	4.5	9.52	
8'	4'	6.8	14.39	6.005
30'	22'	17.45	36.93	6.04
48'	18'	23.7	50.16	5.68
69'	21'	29.65	62.43	6.02
98'	29'	35.4	74.92	5.92
279'	181'	46.3	97.99	6.055
$\infty$		47.25		

Mittel: 5.95

$$k = 5.95 \times 10^{-3} \times 2.3026 = 1.37 \times 10^{-2}.$$

Tabelle 7.

0.02463-m.  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Br}) \cdot \text{C}(\text{Br})(\text{CH}_3)_2$ ;  $T = 18.5^\circ$ ; Lösungsmittel: 80 Tle. 95-proz. Alkohol + 20 Tle. Wasser.

t	$t_2 - t_1$	x	Umsetzung %	$k_{111} \times 10^4 / 2.3026$
8'	8'	0.41	0.984	
40'	32'	0.98	2.30	3.84
58'	18'	1.30	3.12	3.92
$\infty$		41.68		

Mittel: 3.88

$$k_m = 3.88 \times 2.3026 \times 10^{-4} = 8.9 \times 10^{-4}.$$

Zur Aufklärung des Einflusses der Verdoppelung wäre es nötig, das letzte Bromid zu vergleichen mit dem ersten; da aber der Übergang von

der sekundären zur tertiären Bindung einen sehr großen Einfluß hat, verglichen wir die beiden tertiären Bromide miteinander und stellten fallende Aktivität fest. Eine reichlichere Ausbeute an Schlußfolgerungen lieferte die Untersuchung einfacher Äthan-Derivate (vergl. die Tabellen 8 und 9).

Tabelle 8.  
Lösungsmittel: 95-proz. Alkohol.

Reaktiv	T ( <sup>0</sup> )	n	t	CHCl <sub>2</sub>	CCl <sub>3</sub>
				CHCl <sub>2</sub> Umsetz. %	CCl <sub>3</sub> Umsetz. %
KOH .....	90	1/10	30 Min.	39.2	1.7
Piperidin .....	90	1/10	5 Stdn.	14.2	2.3
AgNO <sub>3</sub> .....	90	1/15	12 „	0	0

Tabelle 9.  
Lösungsmittel: 95-proz. Alkohol.

Reaktiv	T ( <sup>0</sup> )	n	t	CHBr <sub>3</sub>	CHBr <sub>2</sub>	CHBr <sub>2</sub>	CBr <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	CHBr <sub>3</sub>
				CH <sub>2</sub> Br	CHBr <sub>2</sub>	CBr <sub>3</sub>	CBr <sub>3</sub>	Umsetz. %	Umsetz. %
KOH .....	60	1/20	30 Min.	37.1	73.1	19.0	27.2		
Piperidin .....	60	1/20	1 Stde.	17.9	22.5	20.4	9.3		
AgNO <sub>3</sub> .....	60	1/20	30 Min.	0	0	0	0		
AgNO <sub>3</sub> .....	60	1/20	4 Stdn.		1.6	2.6	0.5		
AgNO <sub>3</sub> .....	80	1/20	4 „	1.2	2.4	4.2	1.2	2.4	1.0

Bei Benutzung von KOH als Reaktiv der ersten und wichtigsten Gruppe ergeben sich beim Vergleich mit früheren Messungen folgende Resultate:

CH<sub>3</sub>X > [CH<sub>2</sub>X—]<sub>2</sub> .... für Chlor- und Bromverbindungen; umgekehrt bei Jodverbindungen.

CH<sub>2</sub>X<sub>2</sub> < [CHX<sub>2</sub>—]<sub>2</sub> .... Bei Anhäufung von Halogen tritt Umkehrung ein: das wenig aktive CH<sub>2</sub>X<sub>2</sub> gibt bei Verdoppelung das aktive [CHX<sub>2</sub>—]<sub>2</sub>; das aktive CHX<sub>3</sub> gibt das wenig aktive [CX<sub>3</sub>—]<sub>2</sub>.

Das Fallen der Aktivität bei dem Übergang von CHX<sub>3</sub> zu [CX<sub>3</sub>]<sub>2</sub> erinnert an die Tatsachen, deren Entdeckung wir Schlenk<sup>14)</sup> verdanken, daß nämlich HO.C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> mit HCl reagiert, HO.C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> aber nicht, ferner auch an die Beobachtungen von Gomberg<sup>15)</sup>, der fand, daß (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH.C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> schwerer bromiert wird als CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

Mit den Verbindungen mit doppelter Funktion kann man die bekannte glänzende Arbeit von Thiele über die konjugierten Doppelbindungen

<sup>14)</sup> B. 55, 2285 [1922].

<sup>15)</sup> B. 39, 1468 [1906].

in Beziehung bringen. In diesem System haben wir es, ebenso wie bei den zweiwertigen Alkoholen, Aminen, Acetalen und gewissen Halogenderivaten

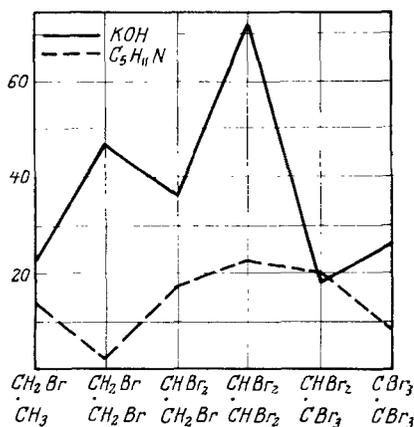


Fig. 3.

Ich beschließe diese Arbeit mit der neuen, in Fig. 3 wiedergegebenen, sehr reichhaltigen, periodischen Kurve.

### 132. Georg Wittig und Martin Leo: Über Ringspannung und Radikalbildung.

(Eingegangen am 8. März 1928.)

Die Ursachen der Radikal-Dissoziation gewisser hexasubstituierter Äthane sind des öfteren diskutiert, aber noch nicht klargestellt, da offenbar mehrere Faktoren — bestimmt die Raumerfüllung, die Valenz-Beanspruchung und der elektrochemische Charakter<sup>1)</sup> der Liganden an den dissoziations-fähigen Kohlenstoffatomen Einfluß besitzen und sich überlagern. Gehen wir von der primitiven Vorstellung aus, daß der Valenz-Betrag, der zwischen den beiden Äthan-Kohlenstoffatomen wirkt und dessen Größe von der Valenz-Beanspruchung und dem elektrochemischen Charakter der Substituenten abhängt, diese C-Atome nur im Normalabstand (von  $1.54 \times 10^{-8}$  cm) zusammenhält, so müssen alle Kräfte, die den Abstand zu vergrößern suchen, zur Molekülsplattung führen, sofern sie groß genug sind. In den Hexaaryl-äthanen wäre die virtuelle<sup>2)</sup> Raumerfüllung der Substituenten dafür verantwortlich zu machen, daß die beiden Kohlenstoffatome ihren Normalabstand nicht erreichen können.

Aber auch in gespannten Ringsystemen wie im Drei- und Vierring muß man, sofern man der Baeyerschen Arbeitshypothese von der Ablenkung der Tetraeder-Valenzen folgt, annehmen, daß Kräfte wirksam sind, die den

1) vergl. K. Ziegler, Ztschr. angew. Chem. 40, 1182 [1926].

2) Virtuell, da den um Gleichgewichtslagen schwingenden Liganden eine größere Wirkungssphäre zukommt.