

227. Walter Hückel: Über sterische Hinderung.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 30. Mai 1928.)

I. Allgemeines.

Der Begriff der sterischen Hinderung ist auf Grund der Beobachtung entwickelt worden, daß an sich reaktionsfähige Gruppen, wie z. B. Carboxyl oder Hydroxyl, ungewöhnlich langsam oder praktisch gar nicht reagieren, wenn an den Nachbaratomen des die reaktionsfähige Gruppe tragenden Atoms Substituenten vorhanden sind. Der Ausdruck „sterische Hinderung“ enthält einen Versuch zur Erklärung dieser Erscheinung; er deutet an, daß die in Frage kommenden Substituenten infolge ihrer Raumerfüllung den Weg zur reaktionsfähigen Gruppe mehr oder weniger versperren: Während gewöhnlich eine breite Straße zu der reaktionsfähigen Gruppe führt, ist es bei einer sterisch behinderten Reaktion nur noch ein schmaler Pfad, den nur wenige Moleküle finden. Diese rein mechanische (auch gelegentlich rein sterisch genannte) Erklärung ist vor allem von V. Meyer¹⁾ vertreten worden. Gegen sie wurden aber alsbald Bedenken laut, die zumal von Michael²⁾ geäußert wurden. Man suchte diese Bedenken dadurch zu beseitigen, daß man neben den „räumlichen“ Momenten auch „chemische“ Wirkungen der Nachbar-Substituenten auf die reaktionsfähige Gruppe annahm, und je nachdem sollte entweder der eine oder der andere Einfluß überwiegen. In die Ausdeutung der unter dem Begriffe der „sterischen Hinderung“ zusammengefaßten Fälle wird damit eine Willkürlichkeit hineingetragen, die so lange bestehen bleibt, als keine Möglichkeit vorhanden ist, die zunächst rein gefühlsmäßig als „mechanische“ und „chemische“ bezeichneten konstitutiven Einflüsse zu trennen und durch meßbare Größen auszudrücken. So lange bleibt es auch ungewiß, ob die bisher unter der Bezeichnung der „sterischen Hinderung“ zusammengefaßten Fälle abnorm geringer Reaktionsgeschwindigkeit prinzipiell gleichartig aufzufassen sind oder nicht.

Allgemein betrachtet, erscheint die Untersuchung der sterisch behinderten Reaktionen als ein Teil der Aufgabe, die Reaktionsgeschwindigkeit in Beziehung zur Konstitution zu setzen. Direkte Vergleiche der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten, die gewöhnlich angestellt werden, führen hier nicht weiter. Denn die der unmittelbaren Messung zugängliche Konstante ist ihrerseits eine Funktion mehrerer Variabler, von denen jede einzelne in ihrer besonderen Weise von der Konstitution abhängt. Die hier obwaltenden verwickelten Verhältnisse kann man unter gewissen Voraussetzungen so weit vereinfachen, daß die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante im wesentlichen als Funktion zweier Variabler

¹⁾ B. **27**, 1586 [1894].

²⁾ vergl. z. B. B. **42**, 310 [1909]; Michael und Öchslin, B. **42**, 317 [1909]. Vergl. auch die Beobachtungen von van Duin, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **40**, 724 [1921], an den Sulfo-benzoensäuren und ihren Estern, bei denen der *o*-Substituent die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht (SO₃H bei der Veresterung), wie auch erniedrigen kann (SO₃Na bei der Verseifung).

erscheint. Die hauptsächlich von Trautz³⁾, Scheffer⁴⁾ und Marcelin⁵⁾ angestellten Überlegungen führen zu folgendem Ausdruck:

$$\ln k = \frac{-q_0}{RT} + \int_0^T F(T) dT + \ln \alpha.$$

Hierin bedeutet $F(T)$ eine unbekannt, zusammengesetzte Temperatur-Funktion. Von dem Integral kann man einen Teil bei höheren Temperaturen als praktisch konstant ansehen und mit in die temperatur-unabhängige Konstante α hineinnehmen, während ein anderer, in dem die spezifischen Wärmen der reagierenden Stoffe stecken, zu $\frac{q_0}{RT}$ addiert wird. Die Formel vereinfacht sich dann:

$$k = \alpha \cdot e^{-q/RT}$$

Die Variable q bedeutet die Aktivierungs-Energie, d. h. die Energie, die im Mittel den reagierenden Molekülen zugeführt werden muß, um sie in den reaktionsfähigen Zustand zu bringen. Sie wird aus dem Temperatur-Koeffizienten der Geschwindigkeits-Konstanten k berechnet.

Die Größe α , die außer der Aktivierungs-Energie für die Geschwindigkeits-Konstante maßgebend ist, wird durch Einsetzen des errechneten Wertes von q in den für eine beliebige Temperatur gemessenen Wert von k gefunden. Ihre Bedeutung erhellt am deutlichsten, wenn man eine Reaktion mit der Aktivierungs-Energie Null betrachtet: α gibt dann die Häufigkeit der erfolgreichen Nahwirkungen der Moleküle an. Diese braucht nicht gleich der Zahl der nach der kinetischen Theorie berechenbaren Stöße zu sein, denn damit zwei Moleküle miteinander reagieren können, müssen sie mit den „reaktionsfähigen“ Stellen — nach Boltzmann „empfindlichen Bezirken“ — aufeinander treffen. α gibt also die Wahrscheinlichkeit an, mit der die empfindlichen Bezirke aufeinander treffen, und ist wesentlich bestimmt durch die Zahl der Stöße und die Größe der empfindlichen Bezirke. Diese zweite Variable soll im Folgenden „Aktionskonstante“⁶⁾ genannt werden, da der Ausdruck „Stoßkonstante“ von Trautz bereits für die aus der kinetischen Theorie folgende Größe α vergeben ist. Scheffer, der besonders die Wichtigkeit beider Variabler betont hat, enthält sich einer kinetischen Deutung von α und bezeichnet diese Größe als einen Entropie-Faktor; er bekommt ihn neben der Aktivierungs-Energie, wenn er die das thermodynamische Potential enthaltende Gleichgewichts-Gleichung zerlegt.

Die Brauchbarkeit der vereinfachten Gleichung $k = \alpha \cdot e^{-q/RT}$ hat Trautz⁷⁾ diskutiert; es ist wichtig, daß sie für Gase, wie für verdünnte Lösungen⁸⁾ angenähert Geltung hat; doch liegen für Lösungen noch zu wenig exakte Messungen vor, als daß man die Grenzen der Anwendbarkeit sicher erkennen kann. Immerhin hat sich die Gleichung auch für Reaktionen

³⁾ vergl. z. B. Ztschr. anorgan. Chem. **102**, 81 [1918], **106**, 149 [1919]; Lehrbuch d. Chemie, Teil III.

⁴⁾ Proceed. Acad. Amsterdam **15**, 1109 [1913].

⁵⁾ Ann. Chim. Phys. [9] **3**, 120 [1915].

⁶⁾ Diesen Ausdruck hat mir Hr. Privatdozent Dr. Georg Wittig (Marburg) vorgeschlagen.

⁷⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **106**, 149 [1919].

⁸⁾ vergl. dazu auch C. Wagner, Ztschr. physikal. Chem. **115**, 121 [1925].

in Lösungen bereits öfters bewährt. Zuerst hat Scheffer⁹⁾ ihre Anwendbarkeit auf das Problem der Substitution am Benzolkern dargetan. Ganz entsprechend soll sie hier für das Problem der „sterischen Hinderung“ nutzbar gemacht werden. Während man früher von einem mechanischen und chemischen Einfluß gesprochen hat, wird man jetzt exakter mit der Abhängigkeit der Aktions-Konstante und der Aktivierungs-Energie von der Konstitution rechnen. Ob man mit dieser Unterscheidung immer dasselbe trifft, was man früher hat unterscheiden wollen, muß bei der Unklarheit der älteren Vorstellungen dahingestellt bleiben. Will man ein anschauliches Bild nicht entbehren, so kann man eine Abnahme der Aktions-Konstanten als Verengerung der zur reaktionsfähigen Gruppe führenden Wege oder als Verminderung der Zahl dieser Wege auffassen; eine Erhöhung der Aktivierungs-Energie würde der Führung einer vorher ebenen oder wenig ansteigenden Straße über einen steileren Berg entsprechen.

2. Anwendungen.

Temperatur-Koeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten, die man zur Bestimmung der Aktivierungs-Energie und der Aktions-Konstanten braucht, sind nur sehr selten bestimmt worden. Bei sterisch behinderten und nicht behinderten Reaktionen hat erst in neuester Zeit Vavon¹⁰⁾ vergleichende Geschwindigkeits-Messungen bei verschiedenen Temperaturen gemacht.

Vavon findet, daß die Veresterungs-Geschwindigkeiten der *cis*- und *trans*-Form eines substituierten Cyclohexanols und anderer cyclischer Alkohole sehr verschieden sind, wenn geeignete Substituenten dem Hydroxyl benachbart stehen; ebenso weisen die Verseifungs-Geschwindigkeiten der Ester oft sehr erhebliche Unterschiede auf. Er benutzt diese Unterschiede zur Konfigurations-Bestimmung und erteilt auf Grund der Vorstellung der sterischen Hinderung dem langsamer veresterbaren Alkohol die Formel einer *cis*-Verbindung, die ihm auch sonst nach Analogien (Entstehung bei der katalytischen Hydrierung in saurer Lösung nach Skita¹¹⁾) zukommt.

Bei verschiedenen Temperaturen hat Vavon das Geschwindigkeits-Verhältnis $\frac{k_{trans}}{k_{cis}}$ für die Verseifung an folgenden Estern verglichen:

Saurer Bernsteinsäure-ester des *cis*- und *trans*-*o*-Isopropyl-cyclohexanols:

	0°	39°	68°
$\frac{k_{trans}}{k_{cis}}$ in Wasser	67	40	28

⁹⁾ Proceed. Acad. Amsterdam **15**, 1109 [1913]; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 522 [1926]. Kürzlich haben Bradfield und Jones, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1006, analoge Rechnungen bei der Chlorierung der Anilide durchgeführt.

¹⁰⁾ Vavon, Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 666; Vavon und Peignier, *ibid.* **39**, 924 [1926]; Vavon und Callier, *ibid.* **41**, 357, 677 [1927]; Vavon und Anziani, *ibid.* **41**, 1638 [1927].

¹¹⁾ B. **52**, 1523 [1919], **53**, 1792 [1920], **55**, 144 [1922]; A. **431**, 1 [1923]; v. Auwers, A. **420**, 92 [1920].

Saurer Phthalsäure-ester des *cis*- und *trans*-*o*-*n*-Propyl-cyclohexanols:

		17°	39°	69°
$\frac{k_{trans}}{k_{cis}}$	in Wasser	4.7	3.6	2.9
	in 75-proz. Alkohol	—	2.3	2.2

Saurer Phthalsäure-ester des Isoborneols und Borneols:

		16°	39°
$\frac{k_{Borneol}}{k_{Isoborneol}}$	in Wasser	25	24

Aus diesen Zahlen läßt sich bereits ableiten, ob die verschiedene Reaktions-Geschwindigkeit bei *cis*- und *trans*-Ethern auf Unterschiede der Aktivierungs-Energie oder der Aktions-Konstante oder beider Größen zurückzuführen ist, ohne daß man auf die Absolutwerte von k_{cis} und k_{trans} zurückgehen muß.

Man vergleicht die Verhältniszahlen am besten in der Form:

$$RT \ln \frac{k_{trans}}{k_{cis}} = q_{cis} - q_{trans} + RT \ln \frac{\alpha_{trans}}{\alpha_{cis}}$$

Sind die Aktions-Konstanten gleich, $\alpha_{trans} = \alpha_{cis}$, so wird $RT \ln \frac{k_{trans}}{k_{cis}} = q_{cis} - q_{trans}$

temperatur-unabhängig, $\frac{k_{trans}}{k_{cis}}$ ist temperatur-abhängig.

Sind die Aktivierungs-Energien, $q_{cis} = q_{trans}$, gleich, so wird:

$$\frac{k_{trans}}{k_{cis}} = \frac{\alpha_{trans}}{\alpha_{cis}} \text{ temperatur-unabhängig.}$$

Sind allgemein Aktions-Konstante und Aktivierungs-Energie verschieden, so muß der Ausdruck $RT \ln \frac{k_{trans}}{k_{cis}}$ eine lineare Funktion der Temperatur sein.

Man findet durch Einsetzen der von Vavon festgestellten Verhältnisse beim Bernsteinsäure-ester des *trans*- und *cis*-*o*-Isopropyl-cyclohexanols:

0°	39°	68°
2280	2280	2260 = $q_{cis} - q_{trans}$:

Der Unterschied der Verseifungs-Geschwindigkeit beruht auf der sehr erheblichen Differenz von 2280 cal in den Aktivierungs-Energien, die Aktions-Konstanten sind praktisch gleich.

Für den Phthalsäure-ester des *o*-Propyl-cyclohexanols ergibt sich $RT \ln \frac{k_{trans}}{k_{cis}}$ bei 17° = 623, bei 39° = 513, bei 69° = 453. Hier sind also für *cis*- und *trans*-Form beide Größen, q und α , verschieden.

Bei der Verseifung des gleichen Esters in 75-proz. Alkohol und bei der Verseifung der Phthalsäure-ester von Borneol und Isoborneol ist das Verhältnis $\frac{k_{trans}}{k_{cis}}$ nahezu temperatur-unabhängig, hier sind also die Aktivierungs-Energien praktisch gleich, der Unterschied der Verseifungs-Geschwindigkeiten ist nur auf die Aktions-Konstanten zurückzuführen.

Die aus den Beobachtungen von Vavon sich ergebenden Einzelwerte der Aktivierungs-Energie und der Aktions-Konstanten gibt folgende Übersicht wieder:

	q		α (Zeiteinh. min.)	
	39°/0°	68°/39°	39°/0°	68°/39°
Bernsteinsäure-ester d. <i>cis-o</i> -Isopropyl-cyclohexanols	13400	14000	6.5×10^6	1.5×10^7
„ d. <i>trans-o</i> - „ „	11100	11200	6.5×10^6	7.5×10^6
Phthalsäure-ester d. <i>cis-p</i> -Isopropyl-cyclohexanols ..		16600		1.2×10^9
„ d. <i>trans-p</i> - „ „		7100?		—
„ d. <i>cis-p</i> - „ in 75-proz. Alkohol		18300		4.3×10^{10}
„ d. <i>trans-p</i> - „ „		18600		1.8×10^{11}
Phthalsäure-ester d. Isoborneols		14100		2.8×10^6
„ d. Borneols		13900		5.0×10^7

Hier ist auch das *p*-Isopropyl-cyclohexanol aufgenommen, bei dem nach Vavon keine sterische Hinderung für *cis*- wie *trans*-Form anzunehmen ist. Die Messung beim *trans*-Ester in Wasser ist nach Vavons eigenen Angaben unbrauchbar, in Alkohol sind die Aktivierungs-Energien ziemlich gleich, die raschere Verseifung des *trans*-Esters ist auf die größere Aktions-Konstante zurückzuführen.

Es zeigt sich allgemein, daß erhebliche Unterschiede der Reaktions-Geschwindigkeit auf großen Unterschieden von q wie von α beruhen können; die sterische „Hinderung“ ist in den von Vavon untersuchten Fällen nicht einheitlich zu deuten.

Unter dem gleichen Gesichtspunkt wie die von Vavon untersuchten *cis-trans*-Isomeren lassen sich nun auch die Ester anderer Alkohole hinsichtlich ihrer Verseifungs-Geschwindigkeit betrachten. Vergleicht man primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole, so gilt als ungefähre Regel¹²⁾, daß die Ester primärer Alkohole am raschesten verseift werden, die Ester sekundärer langsamer und die Ester tertiärer am langsamsten. Gelegentlich hat man auch hier von sterischen Einflüssen und von sterischer Hinderung gesprochen; Michael¹³⁾ hat diese Auffassung auf Grund von Versuchen über die Veresterungs-Geschwindigkeit ausdrücklich abgelehnt. Die Messungen von Olsson¹⁴⁾, der die Verseifungs-Geschwindigkeit einiger Ester bei mehreren Temperaturen bestimmt hat, ergeben folgendes Bild, wenn man aus seinen Werten Aktivierungs-Energie und Aktions-Konstante berechnet.

	q in Cal aus:				α (Zeiteinheit min.) aus:			
	$k_{10}:k_0$	$k_{20}:k_{10}$	$k_{30}:k_{20}$	Mittel	$k_{10}:k_0$	$k_{20}:k_{10}$	$k_{30}:k_{20}$	Mittel
Primäre Alkohole								
<i>n</i> -Propylacetat	11.3	11.2	11.4	11.3	1.2×10^9	0.9×10^8	1.5×10^9	10^9
<i>n</i> -Butylacetat	11.0	11.6	11.6	11.4	6.5×10^8	1.9×10^9	1.7×10^9	10^9
<i>iso</i> -Butylacetat	11.4	11.4	11.5	11.4	1.1×10^9	2.2×10^9	1.1×10^9	10^9
<i>iso</i> -Amylacetat	10.4	11.5	11.0	11.0	1.9×10^8	1.3×10^9	5.5×10^9	10^9
Sekundäre Alkohole								
Isopropylacetat	11.2	12.1	12.3	—	7.8×10^7	1.3×10^9	1.8×10^9	—
<i>sek</i> -Butylacetat	10.7	11.0	11.3	11.0	4.7×10^7	1.0×10^8	2.2×10^8	10^8
Tertiärer Alkohol								
<i>tert</i> -Butylacetat	12.8	12.9	12.8	12.8	3.0×10^8	2.7×10^8	2.5×10^8	10^8

Bei den beiden sekundären Alkoholen ist ein Gang in den Werten von q und α mit der Temperatur vorhanden; ob er reell ist, und infolgedessen die zur Berechnung verwendete Formel hier nicht streng gilt, oder ob Meß-

¹²⁾ N. Menschutkin, Ann. Chim. Phys. [5] **20**, 289; vergl. B. N. Menschutkin, B. **42**, 4020 [1909].

¹³⁾ Michael und Wolgast, B. **42**, 3157 [1909].

¹⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. **133**, 233 [1928].

fehler oder nicht ganz reine Stoffe die Ursache sind, ist vorläufig nicht zu entscheiden. Bei den Estern primärer Alkohole ergibt sich annähernde Gleichheit der Aktivierungs-Energie und der Aktions-Konstanten; der Ester des tertiären Alkohols hat eine um etwa 1000 cal höhere Aktivierungs-Energie und eine um etwa eine Zehnerpotenz kleinere Aktions-Konstante, und beide Einflüsse wirken gleichsinnig erniedrigend auf die Geschwindigkeits-Konstante der Verseifungsreaktion. Diese ist größenordnungsweise zwei Zehnerpotenzen kleiner als bei den primären Alkoholen.

3. Über den Vergleich von Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten im allgemeinen.

Die vorstehenden Rechnungen lassen bei aller Lückenhaftigkeit des Materials erkennen, daß häufig genug neben der Aktivierungs-Energie auch die Aktions-Konstante maßgebend für Geschwindigkeits-Unterschiede ist. Bei Untersuchungen über den Einfluß von Substituenten auf die Geschwindigkeits-Konstante hat man vielfach gefühlsmäßig — ohne dies ausdrücklich auszusprechen — Verschiedenheiten der Konstanten in Parallele mit entsprechenden Verschiedenheiten der Aktivierungs-Energie gesetzt (größere Konstante — kleinere Aktivierungs-Energie). — Den Einfluß „sterischer Faktoren“ glaubte man nur dann zu erkennen, wenn erwartete Gesetzmäßigkeiten nicht stimmten. Vor allem gilt dies für die Untersuchungen über die Substitution am Benzolkern und für die Prüfungen, die zur Bestätigung der Theorie der „induzierten alternierenden Polaritäten“ ausgeführt worden sind; es gilt aber auch für die Untersuchungen über „Haftfestigkeit“, wie dies K. v. Auwers¹⁵⁾ kürzlich auf Grund von qualitativen Versuchen ausgesprochen hat. Für die Substitution am Benzolkern gilt, wie Scheffer¹⁶⁾ gezeigt hat, die Regel, daß die Aktions-Konstante (nach ihm der Entropie-Faktor) von untergeordnetem Einfluß ist, wenn es sich um die Einführung eines zweiten Substituenten handelt; bei Einführung eines dritten muß man aber Unterschiede der Aktions-Konstanten mit in Rechnung setzen. Deshalb sind die von Vorländer¹⁷⁾ gebrauchten Bilder zur Veranschaulichung der Substitutionsregeln — die ersten Versuche einer Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten — gut brauchbar; die Strich-Valenzen sind um so länger, je kleiner die Aktivierungs-Energie ist. Quantitativ kann jedoch ein solches Bild die Verhältnisse nicht wiedergeben, da die Differenz der Aktivierungs-Energie von der Art der Substitutionsreaktion abhängig ist (bei der Bromierung des Toluols $q_0 - q_p = 658$, bei der Nitrierung $q_0 - q_p = 135$). Im allgemeinen handelt es sich bei Vorländer um erhebliche Unterschiede in den Geschwindigkeiten. Neuerdings versucht man vielfach, die Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten auch für die Erklärung geringerer Geschwindigkeits-Unterschiede heranzuziehen. Hierbei werden häufig genug Irrtümer unterlaufen, sobald sich nämlich die Einflüsse der Aktivierungs-Energie und Aktions-Konstante in verschiedenem Sinne überlagern. Zu einer vorurteilsfreien Prüfung der Erscheinungen kommt man erst, wenn man beide Einflüsse trennt. Die Gründe, aus denen man bisher häufig die Nebensächlichkeit eines „sterischen Faktors“ entnommen hat, sind nicht stichhaltig; gewöhn-

¹⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **118**, 56 [1928].

¹⁶⁾ l. c.

¹⁷⁾ B. **52**, 263 [1919], bes. S. 275.

lich wird ein solcher nur bei *o*-substituierten Verbindungen angenommen. Wie verwickelt die konstitutiven Einflüsse auf die Größe von q und α in Wirklichkeit sind, lehrt folgende Übersicht über die von Olivier¹⁸⁾ untersuchten substituierten Benzylchloride, deren Verseifungs-Geschwindigkeiten ausnahmsweise bei zwei Temperaturen gemessen worden sind.

	$k_{83} \cdot 10^3$	$k_{30} \cdot 10^5$	q	$\alpha/10^{10}$
Benzylchlorid	15.5	11.1	19950	2.9
<i>o</i> -CH ₃	75	55	19850	9.3
<i>m</i> -CH ₃	21.6	14.4	20200	5.6
<i>p</i> -CH ₃	164	104	20500	67
<i>o</i> -Cl	5.5	—	—	—
<i>m</i> -Cl	3.68	1.52	22200	16
<i>p</i> -Cl	9.6	5.2	21100	8.5
<i>o</i> -Br	4.44	2.36	21150	4.5
<i>m</i> -Br	3.34	1.47	21900	9.6
<i>p</i> -Br	7.8	4.57	20850	5.1
<i>o</i> -J	4.45	2.48	20960	3.4
<i>m</i> -J	3.11	1.52	21500	5.0
<i>p</i> -J	7.4	4.14	20950	5.5
<i>o</i> -NO ₂	1.30	0.52	22300	6.6
<i>m</i> -NO ₂	1.40	0.63	21800	3.7
<i>p</i> -NO ₂	1.15	0.491	22050	4.1
<i>o</i> -COOH	—	—	—	—
<i>m</i> -COOH	3.79	1.89	21400	5.5
<i>p</i> -COOH	2.56	1.21	21600	5.0
<i>o,o'</i> -Br ₂	1.87	0.71	22510	13
<i>o,p</i> -Br ₂	2.89	1.09	22540	21
<i>m,m'</i> -Br ₂	0.84	0.32	22540	6

Olivier bestreitet das Vorhandensein einer sterischen Hinderung und damit auch die Bedeutung eines sterischen Faktors, weil z. B. für die halogenierten Benzylchloride das Verhältnis $\frac{k_o}{k_p}$ überall ungefähr dasselbe ist, während es nach der „Theorie der sterischen Hinderung“ in der Reihe Chlor-Brom-Jod entsprechend der Größe dieser Atome abnehmen sollte. Die Größe der Aktions-Konstante wird aber, wie die Übersicht zeigt, je nach Art des Substituenten in *o*-, wie in *m*-, wie in *p*-Stellung in verschiedener, oft recht auffälliger Weise geändert. Besonders beachtenswert ist, daß die große Verseifungs-Geschwindigkeit des *p*-Methyl-benzylchlorids nur auf seine große Aktions-Konstante zurückzuführen ist. Ferner beruhen die merklichen Unterschiede in der Verseifungs-Geschwindigkeit der zweifach bromierten Benzylchloride nur auf verschiedenen Aktions-Konstanten. Gegensätzlichkeiten in den Aktivierungs-Energien der *o*- und *p*-substituierten Verbindungen einerseits, der *m*-Verbindungen andererseits sind nur teilweise ausgesprochen, wie man unmittelbar aus der Zusammenstellung entnehmen kann.

Es mag in diesem Zusammenhange darauf hingewiesen werden, wie unzulässig die öfters benutzten Rechenverfahren sind, die darauf hinausgehen, verschiedenartige

¹⁸⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **41**, 301, 646 [1922], **42**, 516, 775 [1923], **45**, 296 [1926]; Olivier und Berger, *ibid.* **45**, 452, 710 [1926], **46**, 516 [1927].

konstitutive Einflüsse auf Geschwindigkeits-Konstanten durch einfache Summations- und Multiplikationsverfahren zu überlagern. Olivier¹⁹⁾ berechnet z. B. die Konstanten der 2-fach bromierten Benzylchloride, indem er die Geschwindigkeit der unsubstituierten Verbindung $k_u = \text{konst}$ setzt, die der in der Stellung a bzw. b substituierten Verbindung $k_a = ak_u$, bzw. $k_b = bk_u$. Stehen die betreffenden Substituenten in beiden Stellungen a und b, so soll sein $k_{(a+b)} = a \cdot b \cdot k_u$. Durch Einsetzen von q und α findet man: $k_{(a+b)} = \frac{\alpha_a \cdot \alpha_b}{\alpha_u} \cdot 1 \frac{q_u - q_a - q_b}{RT}$ oder $\alpha_{(a+b)} = \frac{\alpha_a \cdot \alpha_b}{\alpha_u}$ und $q_{(a+b)} = q_u - q_a - q_b$ — sicher nie erfüllte Bedingungsgleichungen. Dasselbe gilt von den von Shoesmith und Slater²⁰⁾ benutzten Formeln zur Berechnung des allgemeinen, alternierenden und sterischen²¹⁾ Effektes; z. B. wird der alternierende Effekt

$$a = 1/2 \left(\frac{q_m - q_p}{RT} + \log \frac{\alpha_p}{\alpha_m} \right)$$

ebenso wie die beiden anderen eine wertlose Rechengröße ohne jede physikalische Bedeutung. Ebenso unzulässig ist auch das Rechenverfahren von van Duin²²⁾.

4. Beziehungen zwischen Gleichgewichts-Konstanten und Konstitution.

Überträgt man die vorstehenden Überlegungen über den Einfluß der Konstitution auf Geschwindigkeits-Konstanten auf Gleichgewichts-Konstanten, die man als Quotienten der Geschwindigkeits-Konstanten inverser Reaktionen aufzufassen hat, um ein Beispiel zu haben, auf Dissoziations-Konstanten organischer Säuren, so ergibt sich Folgendes²³⁾: Die Stärke einer Säure ist gegeben durch das Verhältnis der Häufigkeit des Dissoziations-Vorganges k_d zur Häufigkeit des Assoziations-Vorganges k_a . Konstitutive Einflüsse können die Stärke erhöhen, wenn sie entweder k_d erhöhen oder k_a herabsetzen. Die vielen Gesetzmäßigkeiten, die man findet, sind darauf zurückzuführen, daß im allgemeinen k_d merklich geändert wird — im wesentlichen gegeben durch die zur Abspaltung des H-Ions nötige Aktivierungs-Energie —, während der Einfluß der Konstitution auf k_a nur von untergeordneter Bedeutung sein wird. Es ist nun sehr wohl möglich, daß insbesondere die Erhöhung der Dissoziationskonstante durch einen Substituenten in *ortho*-Stellung auf einer Verminderung der Häufigkeit k_a des Assoziations-Vorganges beruht, sei es durch Herabsetzung der Aktions-Konstante oder durch Erhöhung der Aktivierungs-Energie, während der gleiche Substituent die Häufigkeit des Dissoziations-Vorganges nicht erheblich ändert. Einer unmittelbaren Prüfung durch Messung sind aber diese rasch verlaufenden Vorgänge vorläufig nicht zugänglich.

¹⁹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 296 [1926]; Berger, *ibid.* **46**, 541 [1927].

²⁰⁾ Journ. chem. Soc. London **1926**, 214.

²¹⁾ Von Berger, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 541 [1926] „Ortho-Effekt“ genannt.

²²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 256 [1926].

²³⁾ Für die Dissoziation organischer Verbindungen in Radikale gelten prinzipiell die gleichen Überlegungen.