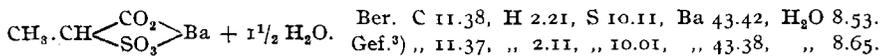
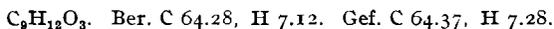


propionsäure. Die aus dem eingeeengten Filtrat ausgeschiedenen Krystalle wurden abermals gelöst und mittels Knochenkohle entfärbt.



Aus dem Ba-Gehalt berechnet sich das Molekulargewicht zu 316.5 (theoret. Wert 316.37).

Die Elementaranalyse⁴⁾ des Kondensationsproduktes lieferte folgende Werte:



Die Titration mit $n/_{10}$ -NaOH und Phenol-phthalein als Indicator führte zum Molekulargewicht 167.6 (ber. 168).

Zagreb, 9. Januar 1929.

91. P. Petrenko-Kritschenko:

Über das Gesetz der Periodizität. (IV.¹⁾ Mittel.; nach Versuchen von V. Opotzky, M. Diakowa und A. Losowoy).

[Aus d. Chem. Technikum Odessa.]

(Eingegangen am 6. November 1928.)

I. Über die Aktivität der Halogene in gemischten Disubstitutionsprodukten des Methans.

Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind schon in unseren früheren Artikeln untersucht worden; neue Beobachtungen aber, die hier beschrieben werden sollen, fügen sich nicht völlig in den Rahmen der aufgestellten Hypothese über die Annäherung der aktivierenden Wirkung einiger Gruppen unter dem Einfluß der Silber-Reaktive an den für Halogenatome charakteristischen Wert. An Stelle dieser Hypothese werden in diesem Artikel wichtigere vergleichende Zusammenstellungen durchgeführt, die auf periodische Verhältnisse hinweisen.

Versuche mit kolloidaler Silberlösung: Da kolloidale Silberlösungen unbeständig sind und leicht ausflocken, kann man keine lange Serie von Vergleichen anstellen und muß sich auf Vergleiche von Teilreihen beschränken. Deshalb wurden einige frühere Messungen mehrfach unter neuen Bedingungen wiederholt (Tabelle 1).

Auf Grund dieser und früherer Messungen muß auf die bemerkenswerte Tatsache hingewiesen werden, daß das gelöste Silber gegen die Einführung von Substituenten in das Methan-Molekül außergewöhnlich empfindlich ist. Die Halogen-Derivate des Methans, die keine anderen ver-

³⁾ Durchschnitts-Zahlen zweier Analysen.

⁴⁾ Zu den Elementaranalysen wurde der Verbrennungsofen nach Prof. I. Marek (Bull. Soc. chim. France [4] **43**, 910 [1928]) verwendet, welcher sich durch seine einfache Bedienung auszeichnet, da man ohne Katalysator resp. ohne Kupferoxyd die Analysen mit Genauigkeit in kürzester Zeit ausführen kann.

¹⁾ III. Mitteilung, B. **61**, 845 [1928]; kurze Zusammenfassung: Journ. prakt. Chem. [2] **120**, 225 [1929].

Tabelle 1.

	Lösungsmittel	Konzentration	Temperatur	Zeit in Stunden	Umsatzung in %
CH ₃ Br	20-proz. Alkohol	n/50	22 ⁰	2	9
C ₂ H ₅ Br	„	n/50	22 ⁰	2	15
CH ₂ Br.NO ₂	„	n/50	22 ⁰	2	15
CH ₂ Br.CO ₂ H	„	n/50	22 ⁰	2	7
CH ₂ :CH.CH ₂ .Br	„	n/50	22 ⁰	2	76
CH ₃ (NO ₂)Br	47-proz. Alkohol	n/20	20 ⁰	1/2	7
CH(NO ₂)Br ₂	„	n/20	20 ⁰	1/2	28
C(NO ₂)Br ₃	„	n/20	20 ⁰	1/2	100
CH ₃ Br	30-proz. Alkohol	n/150	14 ⁰	1	1.5
CH ₂ ClBr	„	n/150	14 ⁰	1	14
CHClBr ₂	„	n/150	14 ⁰	1	17
CH ₃ Cl	50-proz. Alkohol	n/20	19 ⁰	43	12
C ₂ H ₅ Cl	„	n/20	19 ⁰	43	11
C ₂ H ₅ Br	„	n/20	19 ⁰	17	20
CH ₃ .CHBr ₂	„	n/20	19 ⁰	17	23
C ₂ H ₅ J	„	n/20	16 ⁰	2	14
CH ₃ .CHJ ₂	„	n/20	16 ⁰	2	28

schiedenen Substituenten enthalten, reagieren mit Silber nach dem Typus der Reaktionen der ersten Gruppe; der aktivierende Einfluß, den die Anhäufung von Halogen auf sie ausübt, wird in Fig. 1 durch die Kurve Nr. 1 wiedergegeben. Diese Kurve ist gekennzeichnet durch einen gleichförmigen Teil „Monohalogen-Derivat > Dihalogen-Derivat < Trihalogen-Derivat“ und durch die weniger gleichförmige Beziehung der Tri- und Tetrahalogen-Derivate; besonders wichtig zur Kennzeichnung dieser Kurve ist die Regel „CX > CX₂“.

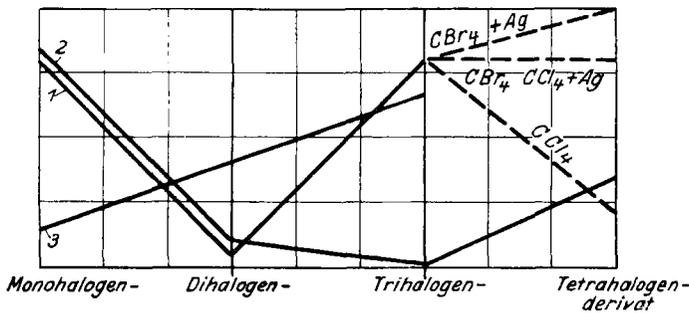


Fig. 1.

Bei Einführung von Substituenten (Methyl, eines anderen verschiedenen Halogens, Nitro, Carboxyl, Phenyl) wird der Einfluß der Halogen-Anhäufung für Silber durch die Kurve Nr. 3 ausgedrückt, in der sich die Regel „CX < CX₂“ zeigt.

Silbernitrat verhält sich bei der Einführung der genannten Substituenten in Halogen-Derivate des Methans wie Silber; eine Ausnahme bildet jedoch die Methylgruppe, bei deren Einführung der aktivierende Einfluß der Halogen-Anhäufung in der Figur auf S. 582 durch die Kurven 1 und 2 wiedergegeben wird. Im Falle der Reaktion mit anderen Reaktiven wird der Einfluß der Halogen-Anhäufung bei den gleichförmig und ungleichförmig substituierten Methan-Derivaten durch die Kurven 1 und 2 ausgedrückt; diese beiden, einander sehr ähnlichen Kurven unterscheiden sich dadurch, daß die für die erste charakteristische Beziehung „Dihalogen-Derivat < Trihalogen-Derivat“ bei der zweiten in das Gegenteil übergeht.

Die Einführung einer Methylgruppe führt somit, im Falle der Reaktion mit Silber, zu unerwarteten Ergebnissen: Die Methylgruppe wechselt ihre indifferenten Eigenschaften und stellt sich in die Reihe der anderen Substituenten mit ausgeprägterem chemischen Charakter. Um festzustellen, inwieweit diese Gesetzmäßigkeit allgemein gilt, haben wir noch andere Messungen von uns, die den Einfluß der Methylgruppe kennzeichnen, durchgesehen.

Einfluß einer Methylgruppe bei gleichbleibender Zahl von Halogenatomen:

$\frac{\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{X}}{\text{CH}_3 \cdot \text{X}}$	Chlorderivat	Bromderivat	Jodderivat
	< 1	< 1	< 1

Fast für alle von uns untersuchten Reaktive fällt die Aktivität bei Einführung einer Methylgruppe normalerweise; Ausnahmen machen Silber, Silbernitrat und Wasser. Im Falle des Silbers betrifft dies die Brom- und wahrscheinlich auch die Jod-Verbindungen: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br} : \text{CH}_3 \cdot \text{Br} = 1.9$. Im Falle von Silbernitrat und Wasser tritt die Abweichung bei den Jod-Verbindungen ein: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{J} : \text{CH}_3 \cdot \text{J} = 1.5$.

$\text{CH}_3 \cdot \text{CHX}_2 : \text{CH}_2\text{X}_2$. Für dieses Verhältnis hätte man Werte kleiner als 1 erwarten können; der Versuch zeigt aber Folgendes:

	Chlorderivat	Bromderivat	Jodderivat
1. Gruppe der Reaktive	< 1	> 1	> 1
2. „ „ „	< 1	< 1	> 1
Silber	—	> 1	> 1

Die Abweichungen werden überall verstärkt beim Übergang von Chlor- zu Brom- und Jod-Derivaten und werden für letztere zur allgemeinen Regel. Die Abweichungen haben also einen gesetz-ähnlichen Charakter, und unsere Vorstellungen über die Homologie bedürfen einer Ergänzung. Unsere Vorstellungen von der Aktivität in homologen Reihen gründen sich hauptsächlich auf die Erforschung des Verhaltens zu basischen und sauren Reaktiven. Die Silber-Reaktive sind nur wenig untersucht, und ihre weitere Erforschung dürfte noch interessante Resultate zeitigen.

Die Chlor-brom-Derivate des Methans wurden nach Besson²⁾ dargestellt. Die Versuchs-Bedingungen waren dieselben wie für die reinen Brom-Derivate des Methans.

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **113**, 773 [1891], **114**, 222 [1892].

	CH ₂ ClBr	CHClBr ₂	CClBr ₃
KOH	62 %	62.9 %	67.7 %
Piperidin	2 %	7 %	26 %
Silbernitrat	0 %	0.9 %	13.4 %

Die Untersuchung der Rückstände, die bei der Reaktion von Chlorbrommethan mit Silbernitrat erhalten wurden, zeigte, daß der Gehalt an Chlorsilber in ihnen bis 40% der gesamten Menge an Halogensilber erreicht; deshalb zählten wir die Chloratome zu den Bromatomen hinzu und bezogen die Berechnung der Anhäufung auf die Summe beider. Bei solchen Berechnungen muß man die Aktivitätskurve der Anhäufung bei Methylbromid beginnen, von welchem ab die Kurve (weniger bei Anwendung von KOH und mehr bei Anwendung von Piperidin und Silbernitrat) zum Chlorbrommethan hin fällt, weiterhin aber ununterbrochen steigt; dies ist unsere Kurve Nr. 1. Indes wäre es vielleicht richtiger, den Grad der Anhäufung nur an den Bromatomen zu bestimmen; alsdann muß man die Aktivitätskurve bei Chlorbrommethan beginnen lassen und die Verhältnisse durch die Kurve Nr. 3 ausdrücken.

Die Bromnitro-Derivate des Methans wurden nach Tscherniak³⁾, Scholl⁴⁾ und V. Meyer, Tscherniak⁵⁾ dargestellt. Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie für die reinen Brom-Derivate des Methans.

	CH ₂ Br.NO ₂	CHBr ₂ .NO ₂	CBBr ₃ .NO ₂
KOH	67.2 %	76.8 %	22 %
Piperidin	34.2 %	23.9 %	16.9 %
Silbernitrat	1 %	4.5 %	7.7 %

Die Änderungen der Aktivität unter dem Einfluß der Anhäufung werden im Falle der Reaktion mit KOH bzw. Silbernitrat durch die Kurve Nr. 3 wiedergegeben; der Einfluß der Anhäufung für die Reaktion mit KOH wird gewöhnlich durch die Kurve Nr. 1 ausgedrückt, es findet aber bei den Bromnitro-Derivaten eine Ausnahme statt. Im Falle der Reaktion mit Piperidin muß für den Einfluß der Anhäufung die Kurve Nr. 2 angenommen werden.

Allgemeine Charakteristik der Aktivität der Halogene in den ungleich substituierten Diderivaten des Methans.

Um die Monochlor-essigsäure, welche in wäßriger Lösung untersucht worden war, in die vergleichende Zusammenstellung einzubeziehen, wurden Messungen in 95-proz. Alkohol unter denselben Versuchsbedingungen angestellt, wie für die Chlor-Derivate des Methans. Die neutralisierten Lösungen lieferten folgendes Resultat:

KOH	47 %
Piperidin	43 %
Silbernitrat ...	8.2 %

³⁾ B. 30, 2588 [1897].

⁴⁾ B. 29, 1825 [1896].

⁵⁾ A. 180, 122 [1876]

Messungen mit Allylbromid unter Bedingungen, wie bei den vorigen Brom-Derivaten:

KOH.....	82.7 %
Piperidin	79.7 %
Silbernitrat ...	89.9 %

Ich bringe alle von uns studierten Verbindungen dieser Reihe außer Brom-essigsäure, welche eine gewisse Besonderheit darstellt und später genauer untersucht werden wird. Die früher erforschten zahlenmäßigen Beziehungen der Aktivität der Halogenverbindungen der verschiedenen Reihen sind unvermeidlicherweise unter verschiedenen Bedingungen gemessen worden und schwer vergleichbar; nur für jede einzelne Reihe der Anhäufung wurde Einheitlichkeit gewahrt. Um diese Unterschiede in den Versuchs-Bedingungen zu eliminieren, bestimmten wir das Verhältnis der Reaktions-Geschwindigkeit bei ungleich substituierten Methan-Derivaten zu der der entsprechenden einfacheren Form, d. h. wir teilten die Werte der Reaktions-Geschwindigkeit durch die unter denselben Umständen gemessenen Werte für die Geschwindigkeit des entsprechenden Monohalogen-Derivates des Methans. Diese Verhältniszahlen zeigen, wie sich die Aktivität der Monohalogen-Derivate des Methans durch Einführung des einen oder anderen Substituenten bezüglich der verschiedenen Reaktive ändert. Diese Verhältniszahlen sind in hohem Maße unabhängig von den zufälligen Versuchs-Bedingungen und eignen sich für ausgedehnte Vergleiche. Wir bezeichnen sie als Aktivitäts-Koeffizienten. Als Reaktive wendeten wir wie bisher KOH, Piperidin, Silbernitrat und Silber an; der Einfluß dieser Reaktive drückt sich in den Kurven Nr. 1, 2 und 3 aus.

Tabelle 2.

	$\frac{\text{CH}_2\text{X}_2}{\text{CH}_3\text{X}}$ [Mittel für alle Halogenverbindungen]	$\frac{\text{CH}_2\text{XY}}{\text{CH}_3\text{X}}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{X} = \text{Cl} \\ \text{Y} = \text{CH}_3 \end{array} \right.$	Br	Br	Cl	Cl	Br
			Cl	NO ₂	CO ₂ H	C ₆ H ₅	CH ₂ :CH-
Ag	0.23	0.9	>1	>1	0.8	etwa 3	8
KOH.....	0.04	0.25	0.8	0.8	0.5	1.02	1.02
Piperidin ..	0.01	0.3	0.02	0.3	0.5	0.6	0.9
AgNO ₃	0	0.8	0	0.3	0.1	>1	3

In den meisten Fällen fallen die Koeffizienten, seltener zeigen sie Periodizität (Wendepunkte). Die Anordnung der von uns ausgesuchten Reaktive ist nicht zufällig. Die Reagenzien sind nach den fallenden Größen der Aktivitäts-Koeffizienten den zweifach substituierten Methan-Derivaten mit gleichen Substituenten gegenüber angeordnet. Wendepunkte beobachtet man bei den Chlor-Derivaten des Äthans, in der Benzyl- und Allylreihe. Um die Richtigkeit der Folgerung zu prüfen, wurden alle Monohalogen-Derivate des Äthans und Methans verglichen.

Tabelle 3. Werte für $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.X} : \text{CH}_3\text{.X}$.

	Chlorderivat	Bromderivat	Jodderivat
Silber	0.9	> 1	—
KOH.....	0.25	0.27	0.4
Piperidin	0.3	0.1	0.3
Silbernitrat	0.8	0.9	1.5

Wendepunkte sind in allen senkrechten Reihen zu beobachten, in den wagerechten nur beim Piperidin — die sekundäre Periodizität Biron's⁶⁾. Ersetzt man in der Tabelle 2 die Koeffizienten durch die Nummern der entsprechenden Aktivitätskurven, welche bei weiterer Anhäufung von Halogenatomen beobachtet werden und die Verbindungen, auf welche sie sich beziehen, kennzeichnen, so gelangt man zur Tabelle 4.

Tabelle 4.

	CH_2X_2	CH_2XY $\left\{ \begin{array}{l} \text{X} = \text{Cl, Br, J} \\ \text{Y} = \text{CH}_3 \end{array} \right.$	Br Cl	Br NO_2	Cl CO_2H	Cl C_6H_5
Ag	1	3	3	3	3	3
KOH	1	1	1(3?)	3	1	1
Piperidin ..	1.2	1	1(3?)	2	2	1
AgNO_3	1.2	1	1(3?)	3	3	3

In dieser Tabelle zeigen sich auf der rechten Seite für die Kombinationen von Substituenten von schärfer ausgesprochenem chemischen Charakter ebenfalls Wendepunkte. Diese einheitliche Unterwerfung der Aktivitätskoeffizienten und -kurven der Anhäufung unter die gleiche oder doch eine ähnliche Regelmäßigkeit zeigt, daß bei den verschiedenartigen untersuchten Verbindungen und angewandten Reaktiven durch unsere Versuche doch etwas Gemeinsames gemessen wird. Dieses Versuchs-Ergebnis ist eine sehr schöne Bestätigung meiner Ansicht, daß bei unseren Versuchen die Geschwindigkeit der Abspaltung des Halogens vom Kohlenstoff das hauptsächlich Bestimmende ist, während alle anderen folgenden Vorgänge der Substitution und der Abspaltung nur eine sekundäre Rolle spielen.

Unsere Tabelle nähert einander die Kurven Nr. 1 und 2, die KOH und Piperidin entsprechen, und ordnet die Kurve Nr. 3, die Silber und Silbernitrat entspricht, den äußersten Werten der Aktivitätskoeffizienten zu. Diese natürliche Gruppierung zwingt dazu, eine andere, früher angeführte Betrachtungsweise des Charakters der Aktivitätskurven der Anhäufung abzuändern und nunmehr Nr. 1 und 2 als verwandt anzusehen und Nr. 3 abseits davon zu stellen. Eine solche Charakterisierung wird auch dadurch bestätigt, daß die beiden ersten Kurven sich durch die Regel der Aktivität „ $\text{CX} > \text{CX}_2$ “ wiedergegeben werden, während die dritte durch die umgekehrte Beziehung „ $\text{CX} < \text{CX}_2$ “ gekennzeichnet wird. Die Tatsache, daß eine und dieselbe Verbindung verschiedene Beziehungen zu verschiedenen Reaktiven haben kann, ist längst bekannt, aber in diesem Gebiet kennen wir nur wenig Regelmäßigkeiten; ja sogar die Tatsache dieser Mannigfaltigkeit wird oft vergessen und sogar abgestritten. Man vergleiche z. B. den Wechsel in den Anschauungen über die Esterifizierungs-Regeln. Ein großer Schritt vorwärts war die Feststellung der optischen Umkehrung durch Walden für verschiedene Reaktionen derselben optisch aktiven Substanz. Unsere Untersuchung erinnert teilweise an die von Walden entdeckte Tatsache und weist auf die Anwendbarkeit des Gesetzes der Periodizität auch für dieses Gebiet der Einwirkung verschiedener Reaktive hin.

⁶⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 47, 964 [1915].

II. Über die Aktivität ungesättigter Halogenverbindungen

Die von uns erhaltenen Ergebnisse werden in der Tabelle 5 erklärt.

Tabelle 5.

	KOH				Piperidin				AgNO ₃			
	Temperatur	Zeit	Konzentration	Umsatzung %	Temperatur	Zeit	Konzentration	Umsatzung %	Temperatur	Zeit	Konzentration	Umsatzung %
C ₆ H ₅ .CH:CCl ₂ ⁷⁾	90 ⁰	30'	n/10	30.3	90 ⁰	5 ^h	n/10	1.4	90 ⁰	12 ^h	n/15	0.6
C ₆ H ₅ .CH:CHCl ⁸⁾	90 ⁰	30'	n/10	27.0	90 ⁰	5 ^h	n/10	30.7	90 ⁰	12 ^h	n/15	11.4
C ₆ H ₅ .CCl:CH ₂ ⁹⁾	90 ⁰	30'	n/10	33.0	90 ⁰	5 ^h	n/10	15.2	90 ⁰	12 ^h	n/15	25.7
C ₆ H ₅ .CCl:CHCl ¹⁰⁾	90 ⁰	30'	n/10	70.0	90 ⁰	5 ^h	n/10	36.2	90 ⁰	12 ^h	n/15	13.3
CH ₂ :CBr ₂ ¹¹⁾	60 ⁰	30'	n/20	25.6	60 ⁰	1 ^h	n/20	23.5	60 ⁰	1 ^h	n/20	10.7
CH ₂ :CHBr ¹²⁾	60 ⁰	30'	n/20	3.7	60 ⁰	1 ^h	n/20	0	60 ⁰	1 ^h	n/20	0
C ₆ H ₅ Cl	320 ⁰	30'	n/10	0	320 ⁰	30'	n/10	0	—	—	—	—
α-Chlor-naphthalin ¹³⁾ ...	320 ⁰	30'	n/10	II	320 ⁰	30'	n/10	0	—	—	—	—
β-Chlor-naphthalin ¹⁴⁾ ...	320 ⁰	30'	n/10	6.8	320 ⁰	30'	n/10	5.0	—	—	—	—
1.1-Dichlor-cyclopropan ¹⁵⁾	90 ⁰	30'	n/10	17.4	90 ⁰	5 ^h	n/10	8.5	90 ⁰	12 ^h	n/15	1.5
1.2-Dichlor-cyclopropan	90 ⁰	30'	n/10	72.4	90 ⁰	5 ^h	n/10	43.4	90 ⁰	12 ^h	n/15	4.5

Verschiedene, von uns erwähnte Verbindungen waren schon Objekt einer Untersuchung, aber nur im Verhalten zu einzelnen Reaktiven; wir hielten es deshalb für wünschenswert, den Umfang der Beobachtungen zu erweitern. Aus Gründen, zu welchen unsere Tabelle führt, halten wir es für nötig, den Parallelismus der Eigenschaften der Monohalogen-Derivate des Naphthalins und des Styrols zu betonen.

KOH	Aktivität	Piperidin
α-Chlor-styrol > β-Chlor-styrol	α-Chlor-styrol < β-Chlor-styrol	
α-Chlor-naphthalin > β-Chlor-naphthalin	α-Chlor-naphthalin < β-Chlor-naphthalin	

Der Parallelismus erklärt sich durch eine gewisse Ähnlichkeit in der Struktur des Styrols und Naphthalins; die Umkehr der Beziehungen stellt jedoch neue Beispiele der Mannigfaltigkeit dar, die in unseren Artikeln zu verfolgen ist¹⁶⁾. Diese Mannigfaltigkeit tritt noch deutlicher hervor in den besser erforschten Styrol-Derivaten. Bezeichnet man α-Chlor-styrol mit 1

⁷⁾ Faworski, Jozitsch, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **29**, 101 [1897], **30**, 1002 [1898].

⁸⁾ Jozitsch, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **30**, 922 [1898].

⁹⁾ Ladenburg, A. **217**, 105 [1883].

¹⁰⁾ Dyckerhoff, B. **10**, 120 [1877].

¹¹⁾ Fontaine, A. **156**, 260 [1870].

¹²⁾ Swarts, C. **1901**, II 804.

¹³⁾ Schaeffer, A. **152**, 279 [1869].

¹⁴⁾ Rymarenko, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **8**, 141 [1876].

¹⁵⁾ Gustavson, Journ. prakt. Chem. [2] **43**, 396 [1891].

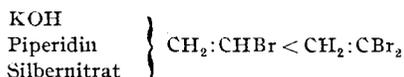
¹⁶⁾ Diese Veränderlichkeit widerspricht dem allgemein angenommenen Grundsatz von der größeren Aktivität der α-substituierten Naphthalin-Verbindungen. Dieser Widerspruch würde verschwinden, wenn man annimmt, daß die Wirkung der verschiedenen Reaktive sich in die Regel der Wendepunkte fügt. Im Maximalpunkt oder Minimalpunkt der Aktivitätskurve können unter dem Einfluß von Reaktiven die Verhältnisse sich umkehren.

und β -Chlor-styrol mit 2, so drückt sich das Verhältnis der Aktivität folgendermaßen aus:

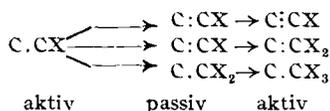
KOH	Piperidin	Silbernitrat
$I > 2$	$I < 2$	$I > 2$

Neue Beispiele von Wendepunkten in den Verhältniszahlen.

Der Wechsel der Aktivität ist aus der Tabelle 5 auch für das Verhältnis des β -Chlor-styrols zum β, β -Dichlor-styrol ersichtlich. Im einfachen Äthylen-Molekül, das keine anderen Substituenten enthält, zeigt sich der Einfluß der Halogen-Anhäufung durch unverändertes Ansteigen der Aktivität:



Alle diese Tatsachen berechtigen mich dazu, auf Grund unserer früheren und neuen Beobachtungen folgende Reihen von ähnlichen Beziehungen aufzustellen:



Die zweiten und dritten Bindungen in den einzelnen Kombinationen spielen bis zu einem gewissen Grade dieselbe Rolle, wie die Halogenatome. Wenn bezüglich der Aktivität $\text{C}:\text{CX}$ ähnlich wirkt wie $\text{C}:\text{CX}_2$ und $\text{C}:\text{CX}_3$, so können wir von $\text{C}:\text{CX}$ dieselbe Erhöhung der Aktivität erwarten, die bei $\text{C}:\text{CX}_2$ und $\text{C}:\text{CX}_3$ zu beobachten ist. Diese vergleichende Zusammenstellung ordnet die gewöhnliche Aktivität der Halogenverbindungen der Acetylen-Reihe der allgemeinen Regel vom Einfluß der Anhäufung unter und wird sich vielleicht bei der Erklärung der Eigenschaften der ungesättigten Verbindungen als nützlich erweisen.

92. H. Kiliani: Darstellung von *d*-Gluconsäure.

(Eingegangen am 1. Februar 1929.)

Unter den häufiger vorkommenden Verbindungen der Zuckergruppe nimmt die *d*-Gluconsäure eine Sonderstellung ein durch die große Zahl und die Mannigfaltigkeit der Vorschriften, welche für ihre Gewinnung empfohlen wurden; unter diesen befinden sich überdies einige recht eigenartige, von welchen hier als Beispiel die von F. Goebel¹⁾ angegebene erwähnt werden soll:

Um aus 9 g Traubenzucker 8.2 g gluconsaures Calcium (= 76.28 % d. Th.) zu gewinnen, verwendete er der Reihe nach folgende Mittel: BaJ_2 mit J, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (bis hierher schon Verdünnung 1 g Zucker: 185 ccm Reagens), SO_4H_2 , PbCO_3 , Verdampfung im

¹⁾ Journ. biol. Chem. 72, 809 [1927].