

282. P. Petrenko-Kritschenko: Über das Gesetz der Periodizität, V.¹⁾ (vorläufige) Mitteil.

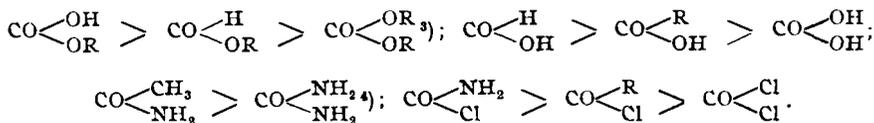
(Eingegangen am 8. Mai 1930.)

I. Über die Aktivität der Verbindungen mit gleichartigen und verschiedenartigen Substituenten.

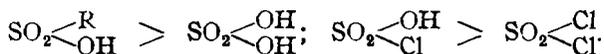
Bis jetzt habe ich hauptsächlich die Änderung der Aktivität infolge der Anhäufung von gleichartigen Atomen oder Gruppen untersucht. In dieser Mitteilung soll die Frage des Einflusses von gleichartigen und verschiedenartigen Bestandteilen auf die Aktivität behandelt werden.

Sehr charakteristisch sind die Disubstitutionsprodukte des Methans. Die von mir schon früher²⁾ mitgeteilte Tabelle 2, zeigt deutlich, daß von den Verbindungen CH_2X_2 und CH_2XY bei beliebigem Y stets die letztere aktiver ist: $\text{CH}_2\text{XY} > \text{CH}_2\text{X}_2$. Setzen wir $\text{Y} = \text{H}$, so erhalten wir die schon vor geraumer Zeit von mir experimentell nachgewiesene Regel: $\text{CH}_3\text{X} > \text{CH}_2\text{X}_2$. Diese beiden Regeln kennzeichnen, daß das Minimum, also ein Wendepunkt der Aktivitätskurve durch die Disubstitutionsprodukte des Methans dargestellt wird.

Die zweite Regel ist für die Acetale nicht anwendbar; denn es ist ja bekannt, daß die Acetale aktiver als die entsprechenden Monosubstitutionsprodukte, die Äther, sind³⁾; zur Prüfung der ersten Regel ist bisher kein Material vorhanden. Wenn wir jedoch 2 Wasserstoffatome des Acetals durch Sauerstoff ersetzen, so gelangen wir zu den Derivaten der Kohlensäure, für welche die beiden Regeln volle Bestätigung finden. Beispiele aus der Literatur:



Analoges läßt sich nicht nur für Kohlenstoff-Verbindungen, sondern auch für andere Elemente aufstellen:



$\text{E}(\text{OH}) > \text{E}(\text{OH})_2$ — die Alkalinität bzw. Acidität fällt bei Anhäufung der Hydroxylgruppen⁵⁾. Die Verbindungen der einwertigen Metalle sind aktiver als diejenigen der zweiwertigen Metalle⁶⁾.

Für alle diese Beispiele gilt die allgemeine Regel: $\text{Ee}_n\text{XY} > \text{Ee}_n\text{X}_2$. Für die Trisubstitutionsprodukte, die sich im Minimum des Wendepunktes der

¹⁾ IV. Mitteil.: B. 62, 581 [1929].

²⁾ B. 62, 585 [1929].

³⁾ Das ist eine Folge der besonderen Eigenschaften der Sauerstoff-Verbindungen. Aktivitäts-Kurve s. Petrenko-Kritschenko, Journ. prakt. Chem. [2] 120, 232 [1929].

⁴⁾ Olsson, Ztschr. physikal. Chem. 133, 233 [1928].

⁵⁾ Auf Grund unserer Versuche, die später mit anderen Untersuchungen veröffentlicht werden sollen.

⁶⁾ Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem., II 1, S. 797, 802 [Leipzig, 1893]; Petrenko-Kritschenko, Journ. prakt. Chem. [2] 111, 27 [1925].

⁷⁾ Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem., II 1, S. 657—659.

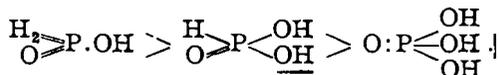
Aktivitätskurve befinden, läßt sich die analoge Beziehung $Ee_n X_2 Y > Ee_n X_3$ aufstellen. Diese Regel findet ihre Bestätigung durch die Aktivitätskoeffizienten $CHX_2 Y / CH_2 X_2$ der Tabelle I. Diese Koeffizienten zeigen nämlich, wie die Aktivität der Disubstitutionsprodukte des Methans in bezug auf verschiedene Reagenzien bei Einführung eines neuen Substituenten geändert wird.

Tabelle I.

	$\frac{CHCl_2 \cdot CHBr_2}{CH_2 Cl_2 \cdot CH_2 Br_2}$	$\frac{CHCl_2 \cdot CH_2}{CH_2 Cl_2}$	$\frac{CHBr_2 \cdot CH_2}{CH_2 Br_2}$	$\frac{CHClBr_2}{CH_2 Br_2}$	$\frac{CHBr_2 \cdot NO_2}{CH_2 Br_2}$	$\frac{CHCl_2 \cdot COOH}{CH_2 Cl_2}$	$\frac{CHBr_2 \cdot COOH}{CH_2 Br_2}$	$\frac{CHCl_2 \cdot C_6H_5}{CH_2 Cl_2}$
Ag	∞	∞	—	∞	12	∞	∞	∞
KOH ..	13	42	0.18	3	1	50	0.01	0.5
Piperidin	0.17	0	0	0	∞	24	20	∞
AgNO ₃ ..	1	1	1	1	∞	∞	∞	1

Diese Tabelle ist nicht so aufschlußreich wie die für die Disubstitutionsprodukte. Dennoch zeigt sie deutlich, daß für die Verbindungen mit Substituenten von stark ausgeprägtem chemischen Charakter die Regel $CHX_2 Y > CHX_3$ im Falle des Piperidins und AgNO₃ (die Trisubstitutionsprodukte befinden sich in bezug auf diese Reagenzien im Minimum des Wendepunktes der Aktivitätskurve) ihre Bestätigung findet. Analoges können wir bei anorganischen Verbindungen finden. So wird borsaures Natrium leicht durch Wasser zerlegt und zeigt alkalische Reaktion; beim Hinzufügen von Glycerin wird die Lösung infolge teilweiser Esterifizierung sauer und kann leicht titriert werden.

Dieselbe Beziehung besteht wahrscheinlich unter den Phosphorsäuren



Aus der Tabelle I ist ersichtlich, daß wenn die Verbindungen sich nicht im Minimum, sondern im Maximum der Aktivitätskurve befinden, wie es für KOH der Fall ist, die umgekehrte Beziehung $CHX_3 > CHX_2 Y$ besteht, wobei die Nitro-Verbindungen eine Ausnahme bilden.

Wir gelangen also zu dem Schluß, daß beim Eintritt von verschiedenartigen Atomen in ein Molekül meistens nicht eine so große Aktivitätsänderung wie beim Eintritt einer entsprechenden Anzahl gleichartiger Atome verursacht werden kann. Deswegen finden wir bei den Verbindungen mit ungleichartigen Substituenten eine erhöhte Aktivität im Minimum der Aktivitätskurven und eine geringere Aktivität im Maximum.

Die Mehrzahl der von mir angeführten Beispiele bestätigen nur qualitativ diese These. In unserem Laboratorium sind Untersuchungen im Gange, welche dieses Gebiet erweitern und mehr quantitativ erfassen sollen. Man hat versucht, einige Beispiele, die von mir hier angeführt sind, mit Struktursymmetrie oder Zahlenbeziehung der Bestandteile⁷⁾ zu erklären. Derartige Betrachtungen können keinesfalls dieses Gebiet in seiner Gesamtheit umfassen. Nur das Gesetz der Periodizität kann hier umfassende Vollständigkeit bringen.

⁷⁾ Hantzsch, Ztschr. Elektrochem. 29, 221 [1923].

2. Über die Aktivität der cyclischen gesättigten Verbindungen.

Zur Ergänzung meiner Notiz⁸⁾ über die Arbeit von Loevenich, Utsch, Moldrickx und Schaefer⁹⁾ teile ich folgendes mit: In der erwähnten Arbeit wird für die bromierten Penta-, Hexa- und Heptamethylene folgende Beziehung gefunden:



Nach Gustavson¹⁰⁾ besteht für die chlorierten Trimethylene und Propylene folgende Beziehung: Propylenverbindungen > Trimethylenverbindungen.

Willstätter¹¹⁾ findet geringere Aktivität bei dem Dibromid des Cyclobutans als beim Dibromid des Heptamethylens. Diese interessanten, aber unvollständigen Angaben lassen meiner Ansicht nach die Annahme zu, daß die Aktivitätskurve der cyclischen gesättigten Verbindungen zwischen dem siebengliedrigen Produkt und der Äthylenreihe periodischen Charakter besitzt. Quantitative Untersuchungen, die auf eine Einheit bezogen sein müßten, sind sehr erwünscht.

283. Hermann Fries: Über die wasser-löslichen Abbauprodukte des Lignins (II. Mitteil.).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Juni 1930.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde festgestellt, daß es unter bestimmten Bedingungen mittels eines Gemisches von Essigsäure-anhydrid-Eisessig-Schwefelsäure möglich ist, aus Fichten- und auch Kiefernholzmehl wasser-lösliche Lignin-Anteile zu isolieren. Sie wurden bereits einer kurzen Trennung in zwei Fraktionen von 51% bzw. 38% Kohlenstoff unterworfen, ohne daß nähere Aussagen über die Einheitlichkeit und Eigenschaften der Präparate gemacht werden konnten. Beim weiteren Studium des Reaktionsverlaufes ergab sich die Tatsache, daß eine Lösung von Essigsäure-anhydrid-Eisessig (1:1), die 9–10 Vol.-% Schwefelsäure enthält, imstande ist, Holzmehl innerhalb weniger Tage so gut wie quantitativ in vollkommen wasser-lösliche Produkte überzuführen. Verdünnt man nach Beendigung der Reaktion mit der 1¹/₂–2-fachen Menge Chloroform, so läßt sich der Lignin-Anteil leicht mit Wasser ausschütteln, ohne daß Zuckeracetate mit in die wäßrige Lösung gehen. Es ist dies also ein einfacher Weg, um das Lignin von den übrigen Bestandteilen des Holzes zu trennen und dabei in eine lösliche Form überzuführen, die es für die Untersuchung geeigneter macht. Die Ausbeute war die gleiche, wie bei den anderen Methoden.

Beim näheren Studium stellte es sich heraus, daß keine einheitlichen Präparate vorliegen, sondern ein Gemisch höher und niedriger molekularer Produkte, ähnlich, wie sie bei der Hydrolyse der Polysaccharide auftreten. Außer der hydrolysierenden Wirkung der Schwefelsäure ist hier noch eine sulfonierende hinzugetreten, denn wie sich ergab, enthalten sämtliche Präparate organisch gebundenen Schwefel und liefern Salze;

⁸⁾ B. 63, 536 [1930].

⁹⁾ B. 62, 3084 [1929].

¹⁰⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 23, 97 [1891].

¹¹⁾ B. 38, 1992 [1905].

¹⁾ B. 62, 2538 [1929].