

produktes. Dieses ist, wie wir nachgewiesen haben<sup>3)</sup>, Glycerin. Die bei Anhäufung der Brenztraubensäure vor sich gehende Reaktion ist demnach folgendermaßen auszudrücken:



Den Zerfall in Methyl-glyoxal bezeichnet man als 5. Vergärungsform, die Zerlegung des Zuckers in äquimolekulare Mengen Brenztraubensäure und Glycerin als 4. Art der Vergärung.

Die beschriebenen, jetzt auf so einfache Art erkennbaren Vorgänge sind Urphänomene des abbauenden, am unmittelbaren Produkt der Assimilation ansetzenden Stoffwechsels. Sie sind demnach nicht auf Hefe beschränkt. Die Entstehung von Methyl-glyoxal, das durch Dismutation sekundär zu Milchsäure stabilisiert wird, ist als der Inbegriff der Glykolyse eine Grunderscheinung des Lebens und dementsprechend mit den Zellen von Mikroben, Pflanzen und Tieren bei analogem Vorgehen nachweisbar.

### 306. Arvo Juvala:

#### Über die Reaktionsfähigkeit der Alkenylhalogenide von den Typen $CH_2:CH.[CH_2]_n.X$ und $CH_3.CH:CH.[CH_2]_n.X$

(Eingegangen am 16. Juni 1930.)

Als die früher ausgeführten<sup>1)</sup> Bestimmungen der Verseifungs-Geschwindigkeiten von Formiaten und Acetaten der Typen  $CH_2:CH.[CH_2]_n.O.CO.R$  gezeigt hatten, daß in diesen homologen Reihen die Entfernung der zwischen den Kohlenstoffatomen befindlichen Doppelbindung von dem Säure-Rest und auch überhaupt ihr ungesättigter Charakter in sehr hohem Maße auf die Reaktionsfähigkeit wirkt, entstand der Gedanke, sich auch mit der Untersuchung der Alkenylhalogenide  $CH_2:CH.[CH_2]_n.X$  und  $CH_3.CH:CH.[CH_2]_n.X$  in derselben Richtung zu beschäftigen. Von den Stoffen des ersteren Typus wurden die Chloride, in denen  $n = 1, 2$  und  $3$ , und die Bromide, in denen  $n = 0, 1, 2$  und  $3$ , von den Stoffen des letzteren Typus nur die Bromide, in denen  $n = 0$  und  $1$ , untersucht.

Die Reaktions-Bestimmungen wurden bei den Reaktionen dieser Halogenide mit Kaliumjodid und bei den Bromadditionen der Halogenide ausgeführt.

Wenn auch schon früher<sup>2)</sup> genaue quantitative Bestimmungen der Reaktionsfähigkeit der organischen Halogenide bei den zwischen ihnen und den anorganischen Jodiden stattfindenden Reaktionen ausgeführt worden sind, so hat man doch in dieser Hinsicht von den obenerwähnten Halogeniden nur allein das Allylchlorid  $CH_2:CH.CH_2.Cl$ <sup>3)</sup> untersucht. Auch Mitteilungen über die Bromadditions-Fähigkeit der ungesättigten Verbindungen.

<sup>1)</sup> Palomaa und Juvala, B. **61**, 1770 [1928].

<sup>2)</sup> Biilmann, C. **1918**, I 1148; Conant und Kirner, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 232 [1924]; van Duin, C. **1924**, II 185; Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 585 [1925]; C. **1926**, I 3526; Conant und Hussey, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 476 [1925]; Conant, Kirner und Hussey, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 488, 587 [1925]; Kirner, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 2745 [1926]; **50**, 2446 [1928].

<sup>3)</sup> Conant, Kirner und Hussey, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 498 [1925].

finden wir ja sehr reichlich<sup>4)</sup> in der früheren Literatur; aber sie sind zum größten Teile sporadische und behandeln Einzelfälle. Aber auch in den Fällen, in denen man systematischer gearbeitet hat, um die zwischen der Bromadditions-Fähigkeit und der chemischen Zusammensetzung des Stoffes bestehende Abhängigkeit zu ermitteln, hat man die Sachlage nicht berücksichtigt, wie die Bromadditions-Geschwindigkeit in den homologen Reihen mit dem Wechseln der Kettenlänge wechselt.

#### Herstellung und Eigenschaften der Stoffe.

Die meisten Halogenide wurden aus entsprechenden Alkoholen und Phosphortrihalogeniden hergestellt. Dieses übliche Verfahren führt bei den ungesättigten Alkoholen jedoch nicht immer zum gewünschten Ziel, weil entweder der von Anfang an existierende oder bei Anwendung der Phosphorhalogenide immer entstehende Halogenwasserstoff sich mit den ungesättigten Kohlenstoffatomen vereinigt, indem er eine gesättigte Verbindung<sup>5)</sup> bildet. Daher bedienten wir uns nach Bouis<sup>6)</sup> des Pyridins, um den Halogenwasserstoff zu binden, und zwar mit gutem Erfolg. Es zeigte sich am vorteilhaftesten, die Stoffe in folgenden Verhältnissen anzuwenden: 3 Mol. Alkohol, 1.2 Mol. Phosphortrihalogenid und  $\frac{2}{3}$  Mol. Pyridin (ca. 30% vom Gewicht des Alkohols). Pyridin wurde mit Alkohol gemischt und die erhaltene Mischung in eine Destillierflasche getropft, die Phosphortrihalogenid enthielt und die ganze Zeit stark geschüttelt wurde. Da die Reaktion sehr heftig vor sich ging, wurde so langsam gearbeitet, daß das Eintröpfeln einer Portion, die 10 g Alkohol enthielt, etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. dauerte. Danach wurde das Reaktionsprodukt destilliert und das rohe Destillat mit schwacher Kalilauge neutralisiert, einige Male mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Dieses Verfahren wurde bei der Herstellung sowohl der Bromide als der Chloride angewendet.

Bei den angegebenen Siedepunkten der Stoffe wurde die Fadenkorrektur berücksichtigt. Die refraktometrischen Bestimmungen wurden bei 20° ausgeführt und die bei den beobachteten Werten erwähnten berechneten Werte aus den Eisenlohrschen<sup>7)</sup> Atomrefraktionen errechnet, nur daß als Atomrefraktionen des Broms anstatt der Eisenlohrschen Werte die von Karvonen<sup>8)</sup> bestimmten angewendet wurden. Die Halogen-Bestimmungen wurden nach Carius ausgeführt.

4) Bauer, B. **37**, 3317 [1914]; Reicher, B. **40**, 919 [1907]; Plotnikow, Ztschr. physikal. Chem. **53**, 605 [1905]; Hertz und Mylius, B. **39**, 3816 [1906], vergl. Sudborough und Thomas, C. **1907**, II 1068; Journ. chem. Soc. London **97**, 715, 2450 [1910]; Abati, C. **1909**, I 655; Hofmann und Kirmreuther, B. **42**, 4481 [1909]; Piutti und Calcagni, C. **1910**, II 967; vergl. Tables annuelles internationales de constantes et données numériques, vol. I, 450 [1912]; Hariharan und Sudborough, C. **1926**, I 70; Davis, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2769 [1928]; Klimon, C. **1912**, II 1988; Ghosh und Purkayestha, C. **1926**, I 2776; **1928**, I 650, 1938; Berthoud und Beraneck, C. **1927**, II 385; Berthoud und Nicolet, Helv. chim. Acta **10**, 417 [1927]; Ghosh und Basu, C. **1928**, I 650; Ghosh, Basu und Bhattacharyya, C. **1928**, II 1065; Francis, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 655 [1926]; Williams und James, Journ. chem. Soc. London **1928**, 343; Hanson und James, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1955.

5) vergl. z. B. Pariselle, Ann. Chim. Phys. [8] **24**, 322 [1911].

6) Compt. rend. Acad. Sciences **182**, 788 [1926]; **183**, 133 [1926]; C. **1928**, II 977.

7) Ztschr. physikal. Chem. **75**, 605 [1911].

8) Ann. Acad. Scient. Fenn. Ser. A, Bd. V, Nr. 6, S. 24—25 [1914].

Vinylbromid,  $\text{CH}_2\text{:CH.Br}$ .

Dieser Stoff wurde nach Ostromysslenski<sup>9)</sup> aus Äthylenbromid, Äthylenalkohol und Kaliumhydroxyd hergestellt, nach Swarts<sup>10)</sup> destilliert und durch eine lange, Chlorcalcium enthaltende Glasröhre in eine in der Kältemischung befindliche Sammelflasche geleitet. Sdp.<sub>768</sub> 16.0°,  $d_4^{20} = 1.5725$ .

0.3019 g Sbst.: 0.5290 g AgBr. — Ber. Br 74.73. Gef. Br 74.57.

Allylbromid,  $\text{CH}_2\text{:CH.CH}_2\text{.Br}$ .

Aus Allylalkohol und Phosphortribromid mit Pyridin dargestellt. Sdp.<sub>757</sub> 70.5°,  $d_4^{20} = 1.4083$ .

0.1664 g Sbst.: 0.2577 g AgBr. — Ber. Br 66.07. Gef. Br 65.91.

Allylchlorid,  $\text{CH}_2\text{:CH.CH}_2\text{.Cl}$ .

Aus Allylalkohol und  $\text{PCl}_3$  mit Pyridin dargestellt. Ausbeute ca. 73% der berechneten Menge. Sdp.<sub>754</sub> 44.8°,  $d_4^{20} = 0.9267$ ,  $n_D^{20} = 1.40683$ ,  $n_D^{20} = 1.40950$ ,  $n_D^{20} = 1.41676$ ,  $n_D^{20} = 1.42241$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	20.31	20.43	20.75	20.99	0.44	0.68
Ber.	20.32	20.45	20.76	21.00	0.44	0.68
E	-0.01	-0.02	-0.01	-0.01	$\pm 0$	$\pm 0$

0.1564 g Sbst.: 0.2921 g AgCl. — Ber. Cl 46.35. Gef. Cl 46.20.

Buten-1-ol-4,  $\text{CH}_2\text{:CH.CH}_2\text{.CH}_2\text{.OH}$ .

Zur Herstellung dieses Stoffes, den wir zur Darstellung der Halogenide brauchten, arbeiteten wir nach dem — etwas abgeänderten — Verfahren von Pariselle<sup>11)</sup>. Die Mischung, die 90 ccm absol. Äther und 121 g Allylbromid enthielt, wurde in eine mit einer Turbine versehene Flasche getropfelt, die 24 g ziemlich feine, zuerst in einer Porzellanschale durch vorsichtiges Erhitzen und im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium getrocknete Magnesium-Späne, 30 g während 2—3 Tage im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknetes Trioxymethylen und ein Körnchen Jod enthielt. Das beste Ergebnis wurde auf die Weise erzielt, daß das Eintröpfeln unter kräftigem Turbinieren sehr langsam ausgeführt wurde (in ca. 10 Stdn.) und die Flasche die ganze Zeit im Wasserbad gerade so weit erwärmt wurde, daß der Äther lebhaft siedete. Das Erwärmen der Flasche wurde noch nach dem Schluß des Eintröpfelns  $4\frac{1}{2}$  Stdn. fortgesetzt. Nach dem Erkalten der Flasche wurde das Ganze in Eisbrei gegossen und verdünnte Schwefelsäure zugefügt, bis die feste Masse sich auflöste und die Flüssigkeit schwach sauer war. Die an die Oberfläche gestiegene ätherische Schicht wurde abgeschieden, und die in der Flüssigkeit zurückgebliebenen Reste von Butenol wurden mit Wasserdampf überdestilliert. Das erhaltene Destillat wurde mit Pottasche gesättigt und das Butenol in Äther aufgenommen. Die vereinigten Ätherschichten wurden mit geglührter Pottasche getrocknet, der Äther im Wasserbad destilliert und dann das Butenol durch fraktionierte Destillation gewonnen. Wir erhielten 47% d. Th. eines unter dem Druck

<sup>9)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 44, 212 [1912].

<sup>10)</sup> Bull. Acad. Roy. Belg. 1901, 384.

<sup>11)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 148, 849 [1909]; Ann. Chim. Phys. [8] 24, 318 [1911].

von 768.5 mm bei 95–119° siedenden und 44% d. Th. eines bei 111–119° siedenden Anteils. Wenn man zu dem erhaltenen Stoff noch 2 Tage frisch geglühtes Bariumoxyd hinzufügte und dann sorgfältig fraktionierte, so destillierten bei einem Druck von 748 mm 18.8 g bei 112.5–113.5° über. Dieses Destillat erwies sich als Buten-1-ol-4. Ausbeute 26%. Pariselle<sup>12)</sup> erhielt 29% vom Sdp. 95–120° und 19% der reinen Verbindung vom Sdp.<sup>760</sup> 113–114°. Grischkewitsch und Trochimowski<sup>13)</sup> bekamen über 40% vom Sdp. 105–118°, aber sie erwähnen nicht die Menge des reinen Stoffes, Sdp.<sup>755</sup> 112.5–113.5° (korr.). Meine Ausbeute ist also besser als die früher erhaltenen.

Buten-1-ol-4 ist eine farblose Flüssigkeit mit schwach stechendem Geruch. In Wasser löst sie sich merklich auf, wenn auch viel schwerer als Allylalkohol. Sdp.<sup>748</sup> 112.5–113.5°,  $d_4^{20} = 0.8475$ ,  $n_D^{20} = 1.41975$ ,  $n_D^{20} = 1.42240$ ,  $n_D^{20} = 1.42901$ ,  $n_D^{20} = 1.43466$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	21.51	21.63	21.92	22.17	0.41	0.66
Ber.	21.60	21.73	22.03	22.27	0.43	0.67
E	—0.09	—0.10	—0.11	—0.10	—0.02	—0.01

#### 4-Brom-buten-1 (Butenylbromid), $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{Br}$ .

Pariselle<sup>14)</sup>, der als erster über die Herstellung dieses Stoffes gearbeitet hat, versuchte das Ziel zu erreichen, indem er auf Buten-1-ol-4 Bromwasserstoff, gesättigte Bromwasserstoffsäure oder Phosphortribromid einwirken ließ. Die Ergebnisse waren jedoch sehr schlecht. Und ebenso mag es Zlinka<sup>15)</sup> gegangen sein, der auch die Darstellung aus Buten-1-ol-4 und Phosphortribromid angibt. Ich wandte Pyridin an, um die Anlagerung des Bromwasserstoffes an die Doppelbindung zu verhindern, und erhielt so ganz befriedigende Mengen Butenylbromid aus Buten-1-ol-4 und  $\text{PBr}_3$ . Bei Anwendung von 10 g Butenol erhielt ich ein Rohdestillat, das bei 95–112° siedete. Höher siedende Stoffe wurden nur sehr wenig erhalten, ein Umstand, der zeigt, daß Pyridin seine Aufgabe gut erfüllte. Als das rohe Produkt gewaschen, getrocknet und unter einem Druck von 749.5 mm fraktioniert wurde, siedete der Hauptteil (8.7 g) bei 97.5–99.5°. Dieses Destillat ist Butenylbromid und beträgt 46% der berechneten Menge. Bei sorgfältiger wiederholter Destillation ist der Sdp.<sup>758</sup> 98.5–99.0° und der Sdp.<sup>40.5</sup> 25°. Butenylbromid ist eine farblose, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit, deren Geruch merklich an den Geruch des Allylbromids erinnert, wenn er auch nicht so stark ist.

$$d_4^{20} = 1.3230, n_D^{20} = 1.45889, n_D^{20} = 1.46215, n_D^{20} = 1.47035, n_D^{20} = 1.47723.$$

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	27.89	28.06	28.48	28.84	0.59	0.95
Ber.	27.67	27.85	28.27	28.62	0.60	0.94
E	+0.22	+0.21	+0.21	+0.22	—0.01	+0.01

0.1865 g Sbst.: 0.2583 g AgBr. — Ber. Br 59.21. Gef. Br 58.94.

<sup>12)</sup> Ann. Chim. Phys. [8] 24, 318–319, 321 [1911].

<sup>13)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 48, 891 [1916].

<sup>14)</sup> Ann. Chim. Phys. [8] 24, 322 [1911]. <sup>15)</sup> Monatsh. Chem. 35, 1509 [1914].

4-Chlor-buten-1 (Butenylchlorid),  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{Cl}$ .

Dieser früher unbekannte Stoff wurde aus Buten-1-ol-4 und  $\text{PCl}_3$  mit Hilfe des Pyridins hergestellt. Aus 17.5 g Buten-1-ol-4 gewann man beim Destillieren unter dem Druck von 762 mm folgende Teildestillate: unterhalb  $72^\circ$  liefen nur einige Tropfen über,  $72-74.5^\circ$  1.8 g,  $74.5-75.5^\circ$  9.1 g,  $75.5-77^\circ$  1.2 g,  $77-85^\circ$  0.6 g. Höher siedende Stoffe gewann man nur sehr wenig. Die Destillate  $72-77^\circ$  machen zusammen 55% und das Destillat  $74.5-75.5^\circ$  allein 41% von der berechneten Menge aus. Bei wiederholter Destillation ging das zuletzt erwähnte Destillat unter dem Druck von 773 mm fast ganz bei  $75^\circ$  über. Der gewonnene Stoff ist eine farblose, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit, deren Geruch an den des Allylchlorids erinnert, ohne jedoch so stark zu sein.

Sdp.<sub>773</sub>  $75.0^\circ$ ,  $d_4^{20} = 0.9211$ ,  $n_D^{20} = 1.42046$ ,  $n_D^{20} = 1.42330$ ,  $n_D^{20} = 1.42993$ ,  $n_D^{20} = 1.43580$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	24.89	25.04	25.38	25.68	0.49	0.79
Ber.	24.92	25.07	25.42	25.71	0.51	0.79
E	-0.03	-0.03	-0.04	-0.03	-0.02	$\pm 0$

0.2303 g Sbst.: 0.3631 g AgCl. — Ber. Cl 39.18. Gef. Cl 39.00.

Penten-1-ol-5,  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{OH}$ .

Dieser aus der Literatur verhältnismäßig wenig bekannte Alkohol wurde nach Bouveault und Blanc<sup>16)</sup> aus  $\alpha$ -Allyl-acetessigsäure-äthylester hergestellt. Die Ausbeute wechselte bei verschiedenen Malen um 14–22% der berechneten Menge und blieb oft unter 20%. Penten-1-ol-5 ist eine farblose, sich langsam bewegende, sehr übelriechende Flüssigkeit, die sich sehr schwer in Wasser löst.

Sdp.<sub>758</sub>  $141.0-141.5^\circ$ ,  $d_4^{20} = 0.8457$ ,  $n_D^{20} = 1.42815$ ,  $n_D^{20} = 1.43085$ ,  $n_D^{20} = 1.43727$ ,  $n_D^{20} = 1.44275$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	26.19	26.34	26.68	26.97	0.49	0.78
Ber.	26.20	26.35	26.70	26.98	0.50	0.78
E	-0.01	-0.01	-0.02	-0.01	-0.01	$\pm 0$

0.2134 g Sbst.: 0.5446 g  $\text{CO}_2$ , 0.2208 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — Ber. C 69.70, H 11.71. Gef. C 69.60, H 11.58.

5-Brom-penten-1 (Pentenylbromid),  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{Br}$ .

Braun und Köhler<sup>17)</sup>, die diesen Stoff herzustellen versuchten, erhielten davon nur geringe Mengen. Wegen der Anlagerung des Bromwasserstoffes an die Doppelbindung erhielten sie zum größten Teil einen höher siedenden Stoff, und auch die kleine Menge 5-Brom-penten-1, von deren Gewinnung sie Mitteilung gemacht haben, war, nach Analyse und Siedepunkt zu schließen, bei weitem nicht rein. Mir gelang es dagegen, mit Hilfe des Pyridins aus Penten-1-ol-5 und  $\text{PBr}_3$  dieses Halogenid in befriedigend guter Ausbeute herzustellen. Aus 24 g Penten-1-ol-5 gewann man 14.4 g eines Stoffes, der bei  $125.5-127.0^\circ$  siedete und nach der Analyse 5-Brom-penten-1 war. Nach

<sup>16)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 1677 [1903]; Bull. Soc. chim. France [3] **31**, 1215 [1904]; C. **1905**, II 1701.

<sup>17)</sup> B. **51**, 91, 93, 94 [1918].

wiederholter Destillation war der Sdp.<sub>763</sub> 126.0° und der Sdp.<sub>75</sub> 56.0°. 5-Brom-penten-1 ist eine farblose, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit, deren Geruch bei weitem nicht so stark ist wie der des Allylbromids und Butenylbromids, obgleich er an diese erinnert<sup>18)</sup>.

$$d_4^{20} = 1.2581, n_a^{20} = 1.46071, n_D^{20} = 1.46397, n_B^{20} = 1.47191, n_\gamma^{20} = 1.47875.$$

	M <sub>α</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>β</sub>	M <sub>γ</sub>	M <sub>β</sub> -M <sub>α</sub>	M <sub>γ</sub> -M <sub>α</sub>
Gef.	32.48	32.68	33.16	33.57	0.68	1.09
Ber.	32.27	32.47	32.94	33.33	0.67	1.06
E	+0.21	+0.21	+0.22	+0.24	+0.01	+0.03

0.1730 g Subst.: 0.2175 g AgBr. — Ber. Br 53.64. Gef. Br 53.50.

### 5-Chlor-penten-1 (Pentenylchlorid), CH<sub>2</sub>:CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.Cl.

Braun und Köhler<sup>19)</sup> haben vergebliche Versuche gemacht, diesen Stoff herzustellen. Die Darstellung gelang mir, ausgehend von Penten-1-ol-5 und PCl<sub>3</sub> mit Hilfe des Pyridins. Aus 15 g Penten-1-ol-5 gewann man folgende Teildestillate: unter 100° nur einige Tropfen, 100–102° 1.6 g, 102–105° 7.7 g (ca. 42%), 105–110° 1.3 g, unter 757 mm Druck. 5-Chlor-penten-1 ist eine farblose, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit, deren Geruch an den des Allylchlorids und 4-Chlor-butens-1 erinnert, aber viel schwächer ist.

Sdp.<sub>773</sub> 103.5–104.0°, Sdp.<sub>61</sub> 36.5°,  $d_4^{20} = 0.9125$ ,  $n_a^{20} = 1.42708$ ,  $n_D^{20} = 1.42973$ ,  $n_B^{20} = 1.43640$ ,  $n_\gamma^{20} = 1.44208$ .

	M <sub>α</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>β</sub>	M <sub>γ</sub>	M <sub>β</sub> -M <sub>α</sub>	M <sub>γ</sub> -M <sub>α</sub>
Gef.	29.42	29.58	29.98	30.32	0.56	0.90
Ber.	29.52	29.69	30.09	30.42	0.58	0.91
E	-0.10	-0.11	-0.11	-0.10	-0.02	-0.01

0.2101 g Subst.: 0.2865 g AgCl. — Ber. Cl 33.92. Gef. Cl 33.73.

### α-Brom-propylen, CH<sub>3</sub>.CH:CH.Br.

Dieser Stoff wurde nach Solonina<sup>20)</sup> aus Propylenbromid, CH<sub>3</sub>.CHBr.CH<sub>2</sub>Br, und Natriumphenolat in Alkohol dargestellt. Das Propylenbromid wurde nach Mouneyrat<sup>21)</sup> aus Propylbromid, CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.Br, Brom und AlBr<sub>3</sub>, und das Propylbromid aus *n*-Propylalkohol und Bromwasserstoffsäure nach Norris<sup>22)</sup> gewonnen.

Nach Chavanne<sup>23)</sup> existiert das α-Brom-propylen in Form zweier Isomeren, *cis*- und *trans*-α-Brom-propylen, die man durch Destillieren der alkoholischen Lösung voneinander trennen kann, aber die nicht isoliert werden können, da sie sich teilweise ineinander umwandeln, bis sich in der Mischung ein Gleichgewichtszustand mit 82% *cis*-α-Brom-propylen eingestellt hat. Deshalb wurde von einer Trennung der beiden Isomeren abgesehen. Das erhaltene α-Brom-propylen siedet bei 59.0–61.0° unter einem Druck von 752 mm, bildet eine farblose, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit, die

<sup>18)</sup> vergl. Braun und Köhler, B. 51, 90, 94, 96 [1918].

<sup>19)</sup> B. 51, 91, 93 [1918]. <sup>20)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 30, 827 [1898].

<sup>21)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 127, 274 [1898].

<sup>22)</sup> Amer. chem. Journ. 38, 640 [1907].

<sup>23)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 158, 1698 [1914].

ähnlich wie Allylbromid, aber schwächer als dieses riecht.  $d_4^{20} = 1.4133$ ,  $n_D^{20} = 1.44850$ ,  $n_D^{20} = 1.45193$ ,  $n_D^{20} = 1.46048$ ,  $n_D^{20} = 1.46760$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	22.93	23.09	23.46	23.77	0.53	0.84
Ber.	23.07	23.24	23.60	23.91	0.53	0.83
E	-0.14	-0.15	-0.14	-0.14	$\pm 0$	+0.01

0.2875 g Sbst.: 0.4450 g AgBr. — Ber. Br 66.07. Gef. Br 65.87.

Wenn man diese Molekularrefraktionen mit den von Chavanne erhaltenen Werten vergleicht, so erkennt man, daß sie größer sind als seine für die *cis*-Form, aber kleiner als seine für die *trans*-Form erhaltenen Werte, ein Umstand, der auch dafür spricht, daß das von mir hergestellte Destillat ein Gemenge der *cis*- und *trans*-Form ist.

### Crotylbromid, $\text{CH}_3\text{.CH:CH.CH}_2\text{.Br}$ .

Dieses Halogenid wurde aus Crotylalkohol,  $\text{CH}_3\text{.CH:CH.CH}_2\text{.OH}$ , und  $\text{PBr}_3$  mit Hilfe des Pyridins hergestellt. Sdp.<sub>762</sub> 103.0—104.0°,  $d_4^{20} = 1.3331$ ,  $n_D^{20} = 1.47253$ ,  $n_D^{20} = 1.47638$ ,  $n_D^{21} = 1.48623$ ,  $n_D^{20} = 1.49470$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	28.38	28.58	29.08	29.51	0.70	1.13
Ber.	27.67	27.85	28.27	28.62	0.60	0.94
E	+0.71	+0.73	+0.81	+0.89	+0.10	+0.19

0.2244 g Sbst.: 0.3112 g AgBr. — Ber. Br 59.21. Gef. Br 59.02.

### Bestimmung der Geschwindigkeit der zwischen den Alkenylhalogeniden und Kaliumjodid stattfindenden Reaktionen.

Die Bestimmungen wurden auf folgende Weise ausgeführt<sup>24)</sup>: Aus Glasröhren mit einem inneren Durchmesser von 13—18 mm, deren Wand 2—3 mm dick war, wurden ca. 18 ccm lange Reagensgläschen mit starkem Boden verfertigt. Auch wurden in diese Glasbällchen mit dünnen Wänden geblasen, an die sich als Hals ein 3—4 cm langes Capillarrohr anschloß. Durch dieses wurde mit einer in eine noch feinere Capillare endigenden Pipette das organische Halogenid in das Bällchen getropft und sein Gewicht bestimmt. Nach dem Wägen wurde das Bällchen sogleich mit einem mit Eiswasser getränkten Tuch umgeben und das Ende des Haarröhrchens schnell festgeschmolzen. In das Reagensgläschen legte man dann 3—4 ca. 1 cm lange Glasstäbchen und auf diese das Halogenid enthaltende Bällchen. Durch Erhitzen des Reagensgläschens aus ca. 10 cm Entfernung vom Boden aus wurde an diesem ein dünner Hals ausgezogen, durch welchen dann ins Gläschen eine genau gemessene Menge 15° warme acetonische Kaliumjodid-Lösung (jeder Stoff als Präparat pro analysi) aus der Bürette zugelassen wurde. Der untere Teil des Gläschens wurde dann mit einem eiskalten Tuche umgeben und am Halse festgeschmolzen. Nachdem jedes Gläschen ca. 1/2 Stde. im Thermostat gewesen war, wurde es, um einer Temperaturveränderung vorzubeugen, mit einem Tuche umgeben, das gleichfalls im Thermostat gelegen hatte, und dann stark geschüttelt. Dabei wurde das Bällchen an den Glasstäbchen zerschlagen, worauf die Reaktion, nachdem die Stoffe sich im Gläschen vermischt hatten, begann. Dann wurde das Gläschen wieder schnell in den Thermostaten gelegt. Zur Beobachtung selbst füllte man in ein farbloses, 300 ccm fassendes, starkwandiges Glasgefäß mit weitem Hals, der mit einem Glasstopfen verschließbar war, 20—30 g gestoßenes Eis, 5 ccm Chloroform und 20 ccm 38.5-proz. Salzsäure. Da die Reaktion schnell vor sich ging, wurde das Gefäß hierauf noch in eine Kältemischung gestellt, so daß die Temperatur im Gefäß unter 0° zu sinken begann. Das aus

<sup>24)</sup> vergl. Conant und Kirner, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 245 [1924].

dem Thermostat genommene Reagensgläschen wurde in die Mündung des Gefäßes eingeführt und dort mit einem heißen Glasstabe bei dem Strich abgebrochen, der schon, bevor das Gläschen in den Thermostaten gestellt worden war, ein wenig oberhalb der im Gläschen sichtbaren Oberfläche der Flüssigkeit mit einer Feile um das Gläschen gezeichnet war. Der untere Teil des Gläschens mit seinem Inhalt fiel dann ins Gefäß, wo die Temperatur plötzlich sank. Der obere Teil des Gläschens wurde schnell mit eis-kalter Wasserdusche gespült, wobei das Spülwasser ins Gefäß floß. Beim Schwenken des Gefäßes wurde möglichst schnell 0.003-n. KJO<sub>3</sub>-Lösung eingefüllt, bis die unter Einwirkung des freigewordenen Jods erscheinene Farbe sich nicht mehr verstärkte und bereits wieder zu verblassen anfang. Ins Gefäß wurde dann Eis zugegeben, die Flasche wurde gut geschlossen und ca. 20 Sek. sehr stark geschüttelt. Dann wurde durch Tröpfeln, während dazwischen geschüttelt wurde, vorsichtig KJO<sub>3</sub>-Lösung zugefügt, bis die als Indicator dienende Farbe des Chloroforms, die anfangs braunrot war, immer mehr verblaßte und ganz farblos wurde. Damit war die Titration beendet, und an der Bürette wurde die verbrauchte Menge KJO<sub>3</sub> abgelesen. Die Gläschen befanden sich im zerstreuten Tageslicht im Thermostat, und auch die Titration wurde in ähnlicher Beleuchtung vollzogen. Die Temperatur des Thermostats betrug 15° und die Temperatur-Veränderungen waren nicht größer als ± 0.1°.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden aus der Formel

$$k = \frac{1}{0.4343(a-b)t} \cdot \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

berechnet, in der, beim Beginn der Reaktion, a die Konzentration des org. Halogenids, b diejenige der KJ-Lösung und x den während der Zeit t reagierenden Teil von ihnen bedeuten, alle in Mol. pro Liter ausgedrückt. Beim Bestimmen der b-Werte wurde auch die durch die org. Halogenide in der Reaktionsröhre verursachte Vermehrung des Volumens berücksichtigt. Abgesehen von Vinylbromid und Crotylbromid wurde bei jeder Bestimmung 0.001 Mol. org. Halogenid und 5 ccm KJ-Lösung, die 0.0002 oder 0.0001 Mol. KJ enthielt, angewandt, so daß die Lösung 0.04- oder 0.02-n. war. Das Verhältnis der Konzentrationen des org. Halogenids und des KJ war also in diesen Fällen 5:1 oder 10:1, wobei

$$k = \frac{1}{0.4343.4 bt} \log \frac{5-z}{5(1-z)} \text{ oder } k = \frac{1}{0.4343.9 bt} \log \frac{10-z}{10(1-z)} ;$$

z bezeichnet hierbei, der wievielte Teil von der ursprünglichen KJ-Menge während der Zeit t reagiert hat. Die Berechnung dieses Wertes aus den Ergebnissen der Titration ist sehr leicht. Bestimmt man nämlich zuerst, wieviele Kubikzentimeter der KJO<sub>3</sub>-Lösung die in die Reaktionsröhre gebrachte KJ-Menge verbraucht, bevor die Reaktion zwischen ihr und dem org. Halogenid angefangen hat, und dann, wieviele Kubikzentimeter nach Schluß der Reaktion, so braucht man von jener Zahl diese nur zu subtrahieren und den Rest mit jener zu dividieren, um den Wert z zu erhalten.

Wegen der schnellen Verdunstung des Vinylbromids war es nicht möglich, für verschiedene Bestimmungen die genau im voraus berechnete Molmenge zu erhalten, obgleich die Wägung bei 7–8° ausgeführt wurde. Aber auch dann wurde eine solche im voraus berechnete Menge KJ-Lösung angewendet, daß das Verhältnis der Konzentrationen des org. Halogenids und des KJ beide Male dasselbe war, obgleich die Anfangstitration bei verschiedenen Fällen verschieden groß war. Weil die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Crotylbromid und Kaliumjodid, wie sich schon aus Vorversuchen



4-Brom-buten-1,  $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$ .

$$b = 0.03920; a : b = 5 : 1; p = 33.42.$$

t	q	100 z	k	t	q	100 z	k
1.217	28.75	13.97	0.640	4.2	20.18	39.62	0.641
1.567	27.74	17.00	0.617	6.15	16.70	50.03	0.610
2.467	24.84	25.67	0.631			Mittelwert	0.628

5-Brom-penten-1,  $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$ .

$$b = 0.03907; a : b = 5 : 1; p = 33.42.$$

t	q	100 z	k	t	q	100 z	k
0.8	29.50	11.73	0.808	4.917	15.87	52.51	0.825
2	24.50	26.69	0.818	8.633	9.68	71.04	0.805
						Mittelwert	0.814

 $\alpha$ -Brom-propylen,  $\text{CH}_3\text{:CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{Br}$ .

$$b = 0.03933; a : b = 5 : 1; p = 33.42.$$

t	q	100 z	k	t	q	100 z	k
70.4	33.36	0.18	0.000131	141.3	33.25	0.51	0.000184
83.9	33.31	0.33	0.000199	164	33.24	0.54	0.000167
120.2	33.29	0.39	0.000164	164.6	33.22	0.60	0.000186
						Mittelwert	0.000172

Crotylbromid,  $\text{CH}_3\text{:CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$ .

$$b = 0.006622; a : b = 10 : 1; p = 16.70.$$

t	q	100 z	k	t	q	100 z	k
0.018	9.20	44.91	513	0.046	3.81	77.19	510
0.025	7.10	57.48	534	0.061	2.55	84.73	493
0.032	5.51	67.01	545			Mittelwert	519

## Bestimmung der Geschwindigkeit der Bromaddition bei den Alkenylhalogeniden.

Sowohl das organische Halogenid als das Brom wurden in Kohlenstofftetrachlorid aufgelöst. Brom war reinstes Präparat (pro analysi) und die Reinheit des Kohlenstofftetrachlorides wurde nach E. Merck<sup>25)</sup> geprüft. Die Lösungen wurden so hergestellt, daß sie äquivalente Mengen gelöster Stoffe enthielten. Da die Halogenide leicht verdunstbare Stoffe sind und in allen Proben eine genau gleich starke ( $\frac{1}{30}$ -n.) Lösung anzuwenden erstrebt wurde, so wurde das Halogenid in einer kleinen Glaskugel gewogen, die dann festgeschmolzen wurde. Die Kugel wurde dann in Kohlenstofftetrachlorid zerbrochen. Auf dieselbe Weise wurde bei der Herstellung der Bromlösung verfahren. Die genau gewogene Menge Bromlösung wurde dann in den Kolben gefüllt, der mit mehrfachem Zinnpapier umgeben wurde, um vollständige Finsternis im Inneren des Kolbens zu erzielen. Ein in Paraffin gekochter Kork wurde durchlocht und in die Bohrung eine dicht passende Glasröhre gesteckt, die mit einem Glasstäbchen mit Gummischlauch verschlossen wurde. In die anderen Kolben wurde eine ebenso große Volumenmenge Halogenidlösung gefüllt. Die dicht geschlossenen Kolben wurden in den Thermostat gebracht, dessen Temperatur in beiden Fällen  $15^{\circ} \pm 0.1^{\circ}$  betrug. Nach ca. einer Stunde wurde die Halogenidlösung schnell in den die Bromlösung enthaltenden Kolben gegossen, der dann ein Weilchen stark geschüttelt wurde. Der Kolben wurde dann geschlossen in den Thermostat gebracht. Nach Verlauf der bestimmten Zeiten wurde dann durch

<sup>25)</sup> E. Merck, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit (Darmstadt 1905).

das Rohr im Propfen des Kolbens mit einer 10 ccm fassenden Pipette Lösung aufgenommen und in eine 150 ccm große Kochflasche mit weiter Öffnung und kurzem Halse eingelassen, in der eine zur Bindung des in der Probe vorhandenen freien Broms überschüssige wäßrige Kaliumjodid-Lösung war. Das freigewordene Jod wurde mit 0.0182-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert, indem man als Indicator ca. 2 ccm Stärkelösung jeder Probe zufügte, nachdem die Farbe des Jods zu verblasen begonnen hatte. Während der Titration wurde die Flasche stark geschüttelt und, um dem Herausspritzen vorzubeugen, die Titration in einem Kolben und nicht in einem Becherglase ausgeführt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde aus der Formel  $k = 1/t \cdot x / (a - x) a$  berechnet, in der a bezeichnet, wieviel Kubikzentimeter  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung die aus der Reaktionsflasche pipettierte Probe im Anfang der Reaktion verbraucht, und x, um wieviele Kubikzentimeter diese Menge sich nach Verlauf der Zeit t vermindert.  $a - x$  bezeichnet also, wieviel Kubikzentimeter  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung die Probe nach Verlauf der Zeit t braucht. Die Resultate sind aus den folgenden Tabellen zu sehen. Die Zeit ist in Stunden berechnet.  $100 \cdot x/a$  bezeichnet, wieviel Prozent Brom sich in der Zeit t mit dem Halogenid vereinigt hat. Um ermitteln zu können, inwiefern die Fehler der Untersuchung — z. B. beim Wägen der kleinen Stoffmengen bei der Herstellung der Lösungen und beim Umgießen der Lösungen aus einer Flasche in die andere — auf die Ergebnisse wirken, wurden mit Allylbromid und 5-Brom-penten-1 Parallel-Bestimmungen ausgeführt. Wie aus den Zahlen zu ersehen ist, stimmen die Werte sehr gut überein.

Vinylbromid,  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{Br}$ .

a = 9.20 ccm.

t	a-x	100. x/a	k	t	a-x	100. x/a	k	
6.167	9.01	2.07	0.000372	44.367	8.02	12.83	0.000361	
20.45	8.57	6.85	0.000391	51.383	7.68	16.52	0.000419	
29.883	8.30	9.78	0.000394	69.183	7.40	19.57	0.000382	
							Mittelwert	0.000387

Allylbromid,  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{Br}$ .

a = 9.20 ccm.

t	a-x	100. x/a	k	t	a-x	100. x/a	k	
0.333	9.12	0.87	(0.00286)	5.483	6.87	25.33	0.00672	
1.017	8.66	5.87	0.00666	6.783	6.52	29.13	0.00659	
2.017	8.16	11.30	0.00687	8.833	5.93	35.54	0.00679	
3.342	7.59	17.50	0.00690	22.883	3.12	66.09	(0.00926)	
4.2	7.34	20.22	0.00656	26.517	2.65	71.20	(0.01013)	
							Mittelwert	0.00673

t	a-x	100. x/a	k	t	a-x	100. x/a	k	
0.667	8.85	3.80	0.00645	4.7	7.15	22.28	0.00663	
1.35	8.50	7.61	0.00663	6.1	6.67	27.50	0.00676	
2.25	8.10	11.96	0.00656	16.033	4.40	52.17	(0.00740)	
2.917	7.78	15.43	0.00680	21.48	3.48	62.17	(0.00832)	
							Mittelwert	0.00664

4-Brom-buten-1,  $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$ .

a = 9.20 ccm.

t	a-x	100.x/a	k	t	a-x	100.x/a	k
0.117	8.14	11.52	0.121	0.85	4.50	51.09	0.134
0.3	6.68	27.39	0.137	1	3.94	57.17	0.145
0.417	6.16	33.04	0.129	1.317	2.62	71.52	(0.207)
0.533	5.64	38.70	0.129	1.733	1.76	80.87	(0.265)
0.667	5.16	43.91	0.128	1.983	1.30	85.87	(0.333)
Mittelwert							0.132

5-Brom-penten-1,  $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$ .

a = 9.20 ccm.

t	a-x	100.x/a	k	t	a-x	100.x/a	k
0.033	4.73	48.59	(3.11)	0.333	1.22	86.74	2.14
0.067	3.80	58.70	2.31	0.4	0.98	89.35	2.28
0.125	2.58	71.96	2.23	0.558	0.64	93.04	(2.61)
0.158	2.34	74.56	2.02	0.625	0.56	93.91	(2.68)
0.217	1.60	82.61	2.38	0.7	0.36	96.09	(3.81)
Mittelwert							2.23

t	a-x	100.x/a	k	t	a-x	100.x/a	k	
0.25	5.46	40.65	(2.98)	0.167	2.04	77.83	2.28	
0.05	4.66	49.35	2.12	0.25	1.51	83.59	2.21	
0.075	3.89	57.72	1.98	0.5	0.74	91.96	(2.49)	
0.1	3.15	65.76	2.09	Mittelwert				2.14

 $\alpha$ -Brom-propylen,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{Br}$ .

a = 9.20 ccm.

t	a-x	100.x/a	k	t	a-x	100.x/a	k	
2.15	9.16	0.43	0.000221	47.25	8.26	10.22	0.000262	
4.767	9.10	1.09	0.000251	71.65	7.88	14.35	0.000254	
9.183	8.99	2.28	0.000277	78.633	7.65	16.85	0.000280	
33.883	8.59	6.63	0.000228	96.45	6.97	21.24	(0.000361)	
47.1	8.33	9.46	0.000241	Mittelwert				0.000252

Crotylbromid,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$ .

a = 9.20 ccm.

t	a-x	100.x/a	k	t	a-x	100.x/a	k
0.25	9.10	1.09	0.00478	4.017	7.04	23.48	0.00830
0.833	8.86	3.70	0.00501	5.183	6.20	32.61	0.01015
1.683	8.46	8.04	0.00565	20.617	0.76	91.74	0.05855
3.05	7.81	15.11	0.00634	20.9	0.72	92.17	0.06125

Allylchlorid,  $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$ .

a = 9.20 ccm.

t	a-x	100.x/a	k	t	a-x	100.x/a	k
1.583	8.96	2.61	0.00184	7.367	7.28	20.87	0.00389
1.667	8.94	2.83	0.00190	8.233	7.06	23.26	0.00400
2.667	8.72	5.22	0.00224	9.45	6.44	30.00	0.00493
4.067	8.32	9.57	0.00283	25.492	2.43	73.59	0.0119
5.167	8.00	13.04	0.00316	31.861	1.18	87.17	0.0232
6.467	7.65	16.85	0.00341	33.596	0.83	90.98	0.0326

4-Chlor-buten-1,  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{Cl}$ .

a = 9.20 ccm.

t	a-x	100.x/a	k	t	a-x	100.x/a	k
0.1	8.96	2.61	0.0291	1.367	5.16	43.91	0.0623
0.367	8.30	9.78	0.0321	1.517	4.80	47.83	0.0657
0.817	6.76	26.52	0.0480	1.667	4.46	51.52	0.0693
0.983	6.16	33.04	0.0546	1.933	3.16	65.65	0.1075
1.1	5.81	36.85	0.0577	2.283	2.26	75.44	0.1462
1.267	5.42	41.09	0.0598				

Besprechung der Reaktionsgeschwindigkeits-Messungen.

Um einen besseren Überblick zu bekommen, habe ich die Mittelwerte der Geschwindigkeits-Konstanten der Reaktionen, die zwischen den organischen Halogeniden und KJ stattfinden, in der Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Allylchlorid, $\text{CH}_2:\text{CH}.[\text{CH}_2]_1.\text{Cl}$ .....	0.152
4-Chlor-buten-1, $\text{CH}_2:\text{CH}.[\text{CH}_2]_2.\text{Cl}$ .....	0.00747
5-Chlor-penten-1, $\text{CH}_3:\text{CH}.[\text{CH}_2]_3.\text{Cl}$ .....	0.00780
Vinylbromid, $\text{CH}_2:\text{CH}.[\text{CH}_2]_0.\text{Br}$ .....	0.00476
Allylbromid, $\text{CH}_2:\text{CH}.[\text{CH}_2]_1.\text{Br}$ .....	126
4-Brom-buten-1, $\text{CH}_2:\text{CH}.[\text{CH}_2]_2.\text{Br}$ .....	0.628
5-Brom-penten-1, $\text{CH}_3:\text{CH}.[\text{CH}_2]_3.\text{Br}$ .....	0.814
$\alpha$ -Brom-propylen, $\text{CH}_3:\text{CH}:\text{CH}.[\text{CH}_2]_0.\text{Br}$ ....	0.000172
Crotylbromid, $\text{CH}_3:\text{CH}:\text{CH}.[\text{CH}_2]_1.\text{Br}$ .....	519

Am vollständigsten ist die Reihe  $\text{CH}_2:\text{CH}.[\text{CH}_2]_n.\text{Br}$ , in der  $n = 0, 1, 2, 3$ . Die k-Werte geben uns in dieser Reihe ein sehr schönes Beispiel für die in der Kinetik oft erwähnte „Sägezahn-Regel“ oder „alternierende Polarität“<sup>26)</sup>. Und insofern es in der Tabelle Vergleichsmaterial über die unvollständiger vertretenen Reihen  $\text{CH}_2:\text{CH}.[\text{CH}_2]_n.\text{Cl}$  und  $\text{CH}_3:\text{CH}:\text{CH}.[\text{CH}_2]_n.\text{Br}$  gibt, kann man ganz dasselbe beobachten. Die relativen Maxima der k-Werte folgen den ungeraden und die entsprechenden Minima den geraden n-Werten. Vergleichshalber weise ich hier auf diejenigen k-Werte hin, die Conant und Kirner<sup>27)</sup> bei den Reaktionen der Chloride  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.[\text{CH}_2]_n.\text{Cl}$  ( $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ), Conant, Kirner und Hussey<sup>28)</sup> bei denen der Chloride  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{O}.[\text{CH}_2]_n.\text{Cl}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) und Kirner<sup>29)</sup> bei denen der Chloride  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{O}.[\text{CH}_2]_n.\text{Cl}$  ( $n = 2, 3, 4$ ) und  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{O}.[\text{CH}_2]_n.\text{Cl}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) mit KJ erhalten haben. Obgleich bei diesen dieselbe  $.[\text{CH}_2]_n.\text{Cl}$ -Gruppe mit den verschiedenen End-

<sup>26)</sup> vergl. Skrabal und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. **39**, 741 [1918]; **47**, 37 [1926]; Ztschr. physikal. Chem. **122**, 368—369 [1926]; Lapworth, Journ. chem. Soc. London **121**, 416 [1922]; Kermack und Robinson, Journ. chem. Soc. London **121**, 427 [1922]; Conant und Kirner, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 232 [1924]; van Duin, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 585 [1925] und C. **1925**, II 800; Conant, Kirner und Hussey, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 587 [1925]; Adkins und Adams, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 1368 [1925]; Olivier, C. **1926**, II 748; Palomaa, Über das zwischen der Reaktionsfähigkeit und der Molekularkonstruktion bestehende Verhältnis in einigen homologen Reihen, Turku 1927 (Original finnisch); Palomaa und Juvala, B. **61**, 1774 [1928].

<sup>27)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 235 [1924].

<sup>28)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 494 [1925].

<sup>29)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 2746 [1926].

gruppen  $C_6H_5.CO.$ ,  $C_2H_5O.CO.$ ,  $CH_3.CO.O.$ ,  $C_6H_5O.$  und  $C_6H_5.CO.O$  verknüpft ist, folgen die  $k$ -Werte derselben „Sägezahn-Regel“ wie in den von mir untersuchten Reihen. Ob die Regel unverändert in Kraft bliebe, wenn  $n$  in diesen Reihen immer größer würde, ist eine Frage, auf die nur die experimentelle Forschung eine Antwort geben kann. Als ein Beispiel dafür, daß es auch anders sein kann, mag hier auf die Resultate der Untersuchungen von Conant und Kirner<sup>30)</sup> hinsichtlich der Reihe  $C_6H_5.[CH_2]_n.Cl$  ( $n = 1, 2, 3, \dots, 7$ ) und auf die Resultate von Conant und Hussey<sup>31)</sup> hinsichtlich der Reihe  $CH_3.[CH_2]_n.Cl$  ( $n = 1, 2, \dots, 7, 11, 13, 15, 29$ ) hingewiesen werden.

Wenn wir die Reihen  $CH_3.CH:CH.[CH_2]_n.Br$  und  $CH_2:CH.[CH_2]_n.Br$  miteinander vergleichen, so sehen wir, daß, wenn am Ende der Kette die Gruppe  $CH_3.CH:$  durch  $CH_2:$  ersetzt wird, dadurch der  $k$ -Wert um ca. 2670% zunimmt, wenn  $n = 0$ ; daß er hingegen um 76% abnimmt, wenn  $n = 1$ . Ein ähnliches Beispiel sehen wir in der vergleichshalber angeführten Tabelle II,

Tabelle II<sup>32)</sup>.

	0	1	2	3	
$CH_2:CH.[CH_2]_n.O.CO.H$ .....	—	0.149	0.151	0.133	} $k_s$
$CH_2:CH.[CH_2]_n.O.CO.CH_3$ .....	0.00813	0.00473	0.00553	0.00331	
$CH_3.[CH_2]_n.O.CO.CH_3$ .....	0.00680	0.00658	0.00680	0.00660	

die die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten  $k_s$  bei der Verseifung einiger Ester-Reihen in saurer Lösung bei 25°, auf 1-normale Katalysator-Lösungen zurückgeführt, enthält. Wenn nämlich in der Reihe  $CH_3.[CH_2]_n.O.CO.CH_3$  die Gruppe  $CH_2:CH.$  an die Stelle der Endgruppe  $CH_3.$  der Kette tritt, so nimmt  $k_s$  um ca. 20% zu, wenn  $n = 0$ , nimmt aber um ca. 28% ab, wenn  $n = 1$ .

Wenn man die  $k$ -Werte in den Reihen  $CH_2:CH.[CH_2]_n.Br$  und  $CH_2:CH.[CH_2]_n.Cl$  miteinander vergleicht, so erkennt man, daß  $k$  in der vorigen Reihe ca. 829.84 und 104-mal so groß ist wie in der letzteren Reihe, wenn man dem  $n$  nacheinander die Werte 1, 2, 3 gibt. Wird also in der Reihe  $CH_2:CH.[CH_2]_n.Cl$  Chlor durch Brom ersetzt, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit in der zwischen dem organischen Halogenid und KJ stattfindenden Reaktion bedeutend größer<sup>33)</sup>.

Aus den Tabellen I und II ersieht man weiter, daß die Veränderungen der  $k$ -Werte in den Ester-Reihen viel gleichmäßiger als in den Halogenid-Reihen sind. Im besonderen ist in den Halogenid-Reihen zu beachten, daß  $k$  einen sehr großen proportionalen Maximalwert hat, wenn  $n = 1$ . Zu einem ganz ähnlichen Resultat sind Conant und Kirner<sup>34)</sup> in den Reihen

<sup>30)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 235 [1924].

<sup>31)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 477 [1925]; vergl. Conant und Kirner, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 235 [1924].

<sup>32)</sup> Der Inhalt dieser Tabelle ist der Abhandlung von Palomaa und Juvala, B. **61**, 1774 [1928], entnommen.

<sup>33)</sup> Vergleichshalber sei erwähnt, daß Tronow und Gerschewitsch bei der Untersuchung von Halogeniden auf die Geschwindigkeit, mit der sie mit Pyridin und Natriummethylat reagieren, — von den von mir studierten Verbindungen haben sie in dieser Hinsicht die Allylverbindungen untersucht — zu dem Resultat gekommen sind, daß auch hierbei die Bromide schneller als die entsprechenden Chloride reagieren (C. **1928**, I 2924).

<sup>34)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 235 [1924].

$C_6H_5 \cdot [CH_2]_n \cdot Cl$ ,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_n \cdot Cl$  und  $C_2H_5O \cdot CO \cdot [CH_2]_n \cdot Cl$ , Conant Kirner und Hussey<sup>36)</sup> in der Reihe  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_n \cdot Cl$  und Kirner<sup>36)</sup> in der Reihe  $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_n \cdot Cl$  gekommen. Es scheint also als allgemeine Regel zu gelten, daß in diesen homologen Reihen die Reaktionsgeschwindigkeit ein sehr großes proportionales Maximum hat, wenn  $n = 1$ .

Außer dem Ergebnis, daß die Werte der Tabelle I der „Sägezahn-Regel“ folgen wie im allgemeinen auch die Konstanten der Verseifungsgeschwindigkeit der homologen Ester-Reihen in saurer Lösung (Beispiele s. Tabelle II), ist noch folgendes bemerkenswert:

Wenn nämlich, wie schon oben erwähnt, in den Reaktionen der organischen Halogenide mit Kaliumjodid, abgesehen von ein paar schon erwähnten Ausnahmen, die proportionalen Maxima der Reaktionsgeschwindigkeiten den ungeraden und die entsprechenden Minima den geraden  $n$ -Werten folgen, so folgen bei der Verseifung der Ester in saurer Lösung im Gegenteil die proportionalen Maximalwerte von  $k$  den geraden und die entsprechenden Minimalwerte den ungeraden  $n$ -Werten. Kurz ausgedrückt: denselben  $n$ -Werten entsprechende Maxima und Minima haben die Stellung mit einander getauscht. Besonders interessant ist es, diesen Vergleich zwischen den Estern  $CH_2:CH \cdot [CH_2]_n \cdot O \cdot CO \cdot R$ , von denen in der Tabelle II die Formiate und Acetate vertreten sind, und den Halogeniden  $CH_2:CH \cdot [CH_2]_n \cdot X$ , von denen wir in der Tabelle I sowohl Chloride als Bromide sehen, auszuführen, weil alle diese Verbindungen von denselben Alkoholen  $CH_2:CH \cdot [CH_2]_n \cdot OH$  hergeleitet sind. Die graphischen Bruchlinien, die die Abhängigkeit des  $k$  von  $n$  bei der sauren Verseifung der Ester  $CH_2:CH \cdot [CH_2]_n \cdot O \cdot CO \cdot R$  und den Reaktionen der Halogenide  $CH_2:CH \cdot [CH_2]_n \cdot X$  mit Kaliumjodid zeigen, gehen antibatisch, wie die Figur I zeigt. In dieser Figur ist als Abszisse die Anzahl  $n$  der in der Mitte der Kette befindlichen Methylengruppen und als Ordinate die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten oder ihre multiplizierten Zahlen genommen. Die auf diese Weise erhaltenen Punkte sind mit geraden Linien verbunden, so daß die erhaltenen Bruchlinien die Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeit in den homologen Reihen beim Wechseln von  $n$  vorstellen.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten dieser Reihen konnten nicht mit derselben ganzen Zahl dividiert werden, weil die Deutlichkeit der Figur alsdann wieder hinsichtlich der kleineren Reaktionsgeschwindigkeiten bedeutend gelitten hätte. Wie man sieht, sind die Geschwindigkeitskonstanten mit solchen Zahlen multipliziert worden, daß ihre Veränderungen möglichst deutlich ersichtlich sind, ohne die Figur deshalb übermäßig zu vergrößern. Weiter hat man, um der Undeutlichkeit vorzubeugen, zu verhindern versucht, daß die Bruchlinien sich in größerem Maße miteinander vereinigen.

Um endlich zu sehen, wie der ungesättigte Charakter der untersuchten Halogenide für sich auf die Reaktionsgeschwindigkeit wirkt, habe ich in die Tabelle III neben die Chloridreihe  $CH_2:CH \cdot [CH_2]_n \cdot Cl$  die entsprechende gesättigte Reihe  $CH_3 \cdot [CH_2]_n \cdot Cl$  gestellt. Conant und Hussey<sup>37)</sup> haben nämlich für  $n = 1, 2$  und  $3$  die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion der Verbindungen dieser Reihen mit KJ bei  $50^\circ$  und  $60^\circ$  bestimmt. Weil

<sup>36)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 494 [1925].

<sup>36)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 2746 [1926].

<sup>37)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 477 [1925].

meine eigenen Bestimmungen bei  $15^{\circ}$  ausgeführt sind, habe ich aus den von ihnen erhaltenen Werten mit Hilfe der Temperaturfunktion von Arrhenius die der Temperatur  $15^{\circ}$  entsprechenden  $k$ -Werte berechnet. Weil sie in ihren Berechnungen ferner anstatt des natürlichen Logarithmus Briggs Logarithmus angewandt haben, habe ich ihre Werte zur Vergleichbarkeit mit meinen Resultaten mit 0.4343 dividiert.

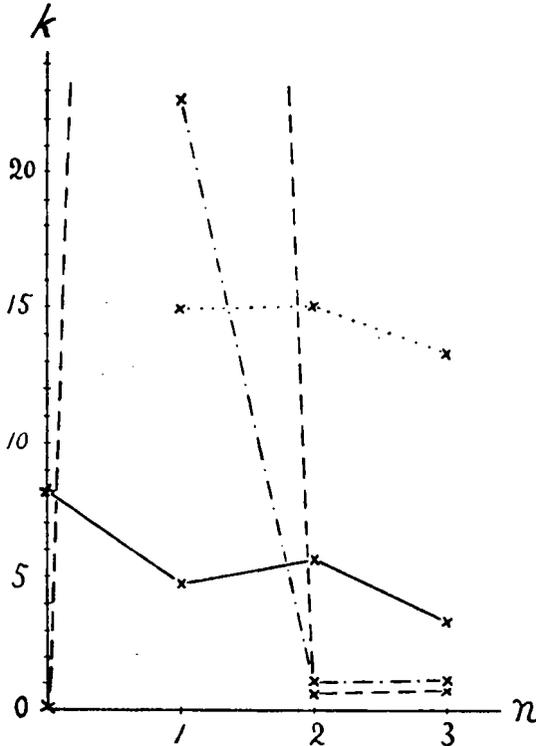


Fig. 1.

In der Figur stellt vor:

- die Abhängigkeit des 1000-fachen Wertes der bei der Verseifung bei  $25^{\circ}$  in saurer Lösung erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante von  $n$  in der Acetat-Reihe  $\text{CH}_2:\text{CH}:[\text{CH}_2]_n \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ;
- ..... die Abhängigkeit des 100-fachen Wertes der bei der Verseifung bei  $25^{\circ}$  in saurer Lösung erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante von  $n$  in der Formiat-Reihe  $\text{CH}_2:\text{CH}:[\text{CH}_2]_n \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{H}$ ;
- · - · - · die Abhängigkeit des 150-fachen Wertes der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante von  $n$  bei der Reaktion der Chloride  $\text{CH}_2:\text{CH}:[\text{CH}_2]_n \cdot \text{Cl}$  mit KJ bei  $15^{\circ}$ ;
- - - - die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante von  $n$  bei der Reaktion der Bromide  $\text{CH}_2:\text{CH}:[\text{CH}_2]_n \cdot \text{Br}$  mit KJ bei  $15^{\circ}$ . Von dieser Bruchlinie mußte aus Raumgründen diejenige Spitze wegbleiben, die den Werten  $n = 1$  und  $k = 126$  entspricht.

Tabelle III.

	n			
	1	2	3	
$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{Cl} \dots\dots\dots$	0.0159	0.00291	0.00223	} k
$\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{Cl} \dots\dots\dots$	0.152	0.00747	0.00780	

Die Tabelle zeigt, daß die Reaktionsfähigkeit der ungesättigten Verbindungen ca. 10-, 2.6- und 3.5-mal so groß ist wie die der entsprechenden gesättigten, wenn n nacheinander die Werte 1, 2, 3 erhält.

Betrachten wir jetzt die Geschwindigkeit der Bromaddition, so erkennen wir, daß diese in allen Fällen, in denen man den Verlauf der Reaktion weit genug verfolgt hat, allmählich immer größer und größer zu werden scheint. Das deutliche Anwachsen des k-Wertes beginnt bei einigen Stoffen früher, bei anderen später. Und auch dann, wenn die früheren Forscher die von ihnen bestimmten Bromadditionsgeschwindigkeits-Konstanten k in der Literatur als ganze Reihen in Form von Tabellen darstellen und von vielen Resultaten nicht bloß Mittelwerte mitteilen, kann man beobachten, daß diese k-Werte oft eine sehr große Unstetigkeit<sup>38)</sup> zeigen. Als Ursache für diese Erscheinung nehmen die Forscher bald die eine, bald die andere katalytische Wirkung an. Als jetzt die Reaktionsgeschwindigkeit in den untersuchten Fällen während der Reaktion im allgemeinen zuzunehmen schien, wies dies darauf hin, daß die möglichenfalls eintretende katalytische Wirkung beim Fortschreiten der Reaktion immer stärker wurde. Deshalb entstand der Gedanke, daß das während der Reaktion immer zunehmende gesättigte organische Halogenid eine den Verlauf der Reaktion beschleunigende Wirkung haben könnte. Um über diesen Umstand Klarheit zu gewinnen, wurden mit Allylbromid Versuche ausgeführt. Mit diesem Halogenid wurden in Kohlenstofftetrachlorid zu verschiedenen Malen verschieden große Mengen von  $\alpha$ . $\beta$ . $\gamma$ -Tribrom-propan,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , aufgelöst, und damit die oben erwähnten Bestimmungen ausgeführt. Es zeigte sich, daß  $\alpha$ . $\beta$ . $\gamma$ -Tribrom-propan keine merkbare Wirkung auf die k-Werte hatte. Bauer<sup>39)</sup> erwähnt Fälle, in denen, nachdem die Bromaddition vor sich gegangen ist, das Additionsprodukt HBr abspaltet. Als Ursache für die Unstetigkeit der Bromadditions-Geschwindigkeit des Trichlor-äthylens nehmen Hofmann und Kirmreuther<sup>40)</sup> an, daß neben der Bromaddition die Substitution von Halogen gegen Wasserstoff vor sich geht. Ebenso nahmen Williams und James<sup>41)</sup> bei der Untersuchung der Bromaddition ungesättigter Säuren an, daß neben der eigentlichen Addition eine Wasserstoff-Substitution und damit verbunden Bildung von HBr stattfindet, da sie eine die Bromaddition in großem Maße beschleunigend katalysierende Wirkung beobachteten. Möglicherweise entsteht daher auch in den von mir untersuchten Fällen Bromwasserstoff, der den Verlauf der Reaktion beschleunigt.

Wenn wir die Bromadditions-Fähigkeit der verschiedenen Verbindungen miteinander vergleichen, sind natürlich diejenigen k-Werte zu prüfen, in denen die obenerwähnte störende Wirkung sich noch nicht bemerkbar macht.

<sup>38)</sup> vergl. z. B. Hertz und Mylius, B. **39**, 3816, 3829 [1906]; Bauer und Moser, B. **40**, 920 [1907]; Hofmann und Kirmreuther, B. **42**, 4481 [1909]; Sudborough und Thomas, Journ. chem. Soc. London **97**, 2451 [1910]. <sup>39)</sup> B. **37**, 3320 [1904].

<sup>40)</sup> B. **42**, 4485 [1909].

<sup>41)</sup> Journ. chem. Soc. London **1928**, 343.

In den Bromiden — außer im Crotylbromid — kann man eine Reihe solcher  $k$ -Werte beobachten, aus denen man berechnen kann, was  $k$  durchschnittlich vorstellt. Bei den Chloriden und Crotylbromid wieder ist das Zunehmen des  $k$ -Wertes schon von Anfang an so weit deutlich, daß vom Berechnen des Mittelwertes gar keine Rede sein kann. Der beste  $k$ -Wert ist wahrscheinlich der erste in den obenerwähnten Tabellen angegebene; denn da sind die die Reaktion beschleunigenden Wirkungen am schwächsten. Zu kurz darf man bei der Ausführung der Bestimmungen die Zeit  $t$  nicht bemessen und die katalytische Wirkung nicht gänzlich aufheben; denn sonst könnten die das Maß der Zeit betreffenden Beobachtungsfehler sehr bedeutend werden. Aber in jedem Falle können die die Chloride und auch Crotylbromid betreffenden Resultate — wie wir weiter unten sehen werden — als Grundlage zum Vergleich benutzt werden. Um einen besseren Überblick über die Veränderung der  $k$ -Werte bei Wechsel der chemischen Zusammensetzung der Stoffe zu bekommen, habe ich in der Tabelle IV die oben berechneten durchschnittlichen Werte angegeben. In den Fällen, in denen Parallelbestimmungen ausgeführt worden sind, ist in der Tabelle der Mittelwert der Resultate angegeben. Für Crotylbromid und -chlorid ist der erste  $k$ -Wert angegeben, so daß das Vergleichsmaterial hinsichtlich dieser Verbindungen natürlich nicht so zuverlässig ist wie hinsichtlich der übrigen. Berücksichtigt man, daß bei den Chloriden die  $k$ -Werte sich sehr bedeutend voneinander unterscheiden und daß die in Frage kommenden drei letzten Werte der Tabelle

Tabelle IV.

	$k$
Vinylbromid, $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_0.\text{Br}$ .....	0.000387
Allylbromid, $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_1.\text{Br}$ .....	0.00669
4-Brom-buten-1, $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_2.\text{Br}$ .....	0.132
5-Brom-penten-1, $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_3.\text{Br}$ .....	2.19
$\alpha$ -Brom-propylen, $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_0.\text{Br}$ .....	0.000252
Crotylbromid, $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_1.\text{Br}$ .....	0.00478
Allylchlorid, $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_1.\text{Cl}$ .....	0.00184
4-Chlor-buten-1, $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_2.\text{Cl}$ .....	0.0291

wenigstens nicht zu klein sind, so kann man sagen, daß die Tabelle eine sehr deutliche Sprache redet. Das vollständigste Vergleichsmaterial bietet die Reihe  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{Br}$ . Jetzt folgen die  $k$ -Werte nicht der „Sägezahn-Regel“, sondern nehmen immer zu beim Zunehmen von  $n$ . Und soweit sich aus dem in der Tabelle enthaltenen Vergleichsmaterial ein Schluß ziehen läßt, folgt der Wechsel des  $k$ -Wertes auch in den anderen Reihen derselben Regel. Eine nähere Prüfung zeigt, daß  $k$  in der Reihe  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{Br}$  ca. 17.3-fach wird beim Zunehmen des  $n$  von 0 bis 1, ca. 19.7-fach beim Zunehmen des  $n$  von 1 bis 2, und ca. 16.6-fach beim Zunehmen des  $n$  von 2 bis 3. In dieser Reihe wird der  $k$ -Wert immer fast mit derselben Zahl multipliziert — durchschnittlich mit ca. 18 —, wenn  $n$  von beliebigem Wert an um 1 zunimmt. Die  $k$ -Werte bilden also approximativ eine geometrische Reihe, wenn  $n$  von 0 bis 3 zunimmt. In der Chloridreihe  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{Cl}$  wird  $k$  ca. 15.8-fach, wenn  $n$  um 1 zunimmt, und in der Bromidreihe  $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{Br}$  ca. 19-fach; also dieselbe Regel wie in der Reihe  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{Br}$ . Wenn wir wieder die Chloride mit den entsprechenden Bromiden vergleichen, so sehen wir, daß bei Allylbromid  $k$  ca. 3.6-mal so

groß ist wie bei Allylchlorid und bei 4-Brom-buten-1 ca. 4.5-mal so groß wie bei dem entsprechenden Chlorid. Wenn also in der Halogenidreihe  $\text{CH}_2:\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{Cl}$  Brom an die Stelle von Chlor tritt, wird  $k$ , hiernach zu urteilen, in der Bromaddition ca. 4-fach. Wenn in der Reihe  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{Br}$  die Gruppe  $\text{CH}_2:$  an die Stelle der Endgruppe  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}:$  tritt, so wird  $k$  um ca. 54% größer, wenn  $n = 0$ , und um ca. 40% größer, wenn  $n = 1$ .

Auch nach der Richtung, wie sich die Bromadditions-Fähigkeit der Reihe  $\text{CH}_2:\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{Br}$  verändert, wenn die Doppelbindung beim Unverändertbleiben der Kettenlänge um ein Kohlenstoffatom dem Bromatom näherückt, können wir den Vergleich ausführen. Bei  $\alpha$ -Brom-propylen hat  $k$  ca. 3.8% des Wertes, den es bei Allylbromid beträgt, und bei Crotylbromid ca. 3.6% des Wertes, den es bei 4-Brom-buten-1 beträgt. Hiernach zu urteilen, verursacht das Näherrücken von erwähnter Art der Doppelbindung die Verminderung der Bromadditions-Fähigkeit, es sei  $n = 1$  oder  $2^{42)}$ .

Weil die früheren Forscher ihre Aufmerksamkeit auf den Umstand nicht gerichtet haben, wie die Bromadditions-Geschwindigkeit sich in den homologen Reihen mit der Veränderung der Länge der Kette verändert, so ist für meine Resultate kein passendes Vergleichsmaterial auf dem Gebiete der Bromaddition zu finden. Dagegen finden wir eine sehr interessante Möglichkeit zum Vergleich auf einem ganz anderen Gebiete, nämlich bei der Verseifung der Ester in alkalischer Lösung. In dieser Absicht lege ich die Tabelle V vor, die die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten  $k_a$  bei der Verseifung zweier — schon in der Tabelle II erwähnten — homologen Ester-Reihen in alkalischer Lösung, auf die 1-normale Alkali-Lösung zurückgeführt, enthält.

<sup>42)</sup> Indem Sudborough und Thomas (Journ. chem. Soc. London **97**, 719 [1910])  $\text{CCl}_4$  zum Auflösen angewendet haben, wie auch ich, haben sie die Bromadditions-Fähigkeit der Allyl-essigsäure,  $\text{CH}_2:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , der  $\beta$ -Äthyliden-propionsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , und der  $\beta$ -Äthyl-acrylsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{COOH}$ , untersucht und sind zu dem Resultat gekommen, daß die Bromadditions-Fähigkeit der zuerst erwähnten am größten und der zuletzt erwähnten am kleinsten ist. Ebenso haben sie (Journ. chem. Soc. London **97**, 2450 [1910]) die Bromadditions-Fähigkeit der Verbindungen von  $\delta$ -Phenyl- $\Delta^7$ -pentenoinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , und der  $\delta$ -Phenyl- $\Delta^6$ -pentenoinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , untersucht und sind zu dem Resultat gekommen, daß die Additionsfähigkeit der vorigen größer als die der letzteren ist. In diesen Fällen verursacht also die Versetzung der Doppelbindung, beim Unverändertbleiben der Kettenlänge, die Veränderung des  $k$ -Wertes nach derselben Regel wie in den von mir untersuchten Fällen. Piutti und Calcagni haben, indem sie Chloroform zum Auflösen gebraucht haben, die Bromadditions-Geschwindigkeiten des Eugenols,  $\text{CH}_2:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{OH}$ , des Isoeugenols,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{OH}$ , des Methyl-eugenols,  $\text{CH}_2:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ , und des Methyl-isoeugenols,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ , untersucht. Nach ihren Resultaten (Tables annuelles internationales de constantes et données numériques, vol. I, 450 [1912]) wird die Reaktionsfähigkeit größer, wenn die Doppelbindung um ein Kohlenstoffatom weiter vom Ende der Kette wegrückt. Der Umstand, daß  $k$  in diesen Reihen größer wird, anstatt dessen, daß es in den obenerwähnten Fällen, beim Stattfinden der entsprechenden Versetzung der Doppelbindung, kleiner wurde, kann entweder auf dem Charakter derjenigen Atomgruppen beruhen, denen die Doppelbindung sich nähert oder auf dem zum Auflösen angewendeten Stoff; vergl. z. B. Bauer und Moser, B. **40**, 920—921 [1907].

Tabelle V<sup>43)</sup>.

	n			
	0	1	2	3
$\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3$ . . . . .	620.0	12.8	8.09	4.40
$\text{CH}_3.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3$ . . . . .	10.8	6.46	5.91	5.47

Die Tabelle bietet gute Beispiele dafür, daß die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante in den homologen Reihen bei der Verseifung in alkalischer Lösung kleiner wird, wenn n zunimmt<sup>44)</sup>. Man hat besondere Ursache, jetzt die Veränderung von  $k_a$  in der Reihe  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3$  näher zu betrachten, weil diese aus derselben Alkoholreihe abgeleitet ist wie die Reihe  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{Br}$ , deren Bromadditions-Geschwindigkeit oben untersucht worden ist. Wenn n von 0 bis 3 zunimmt, so geht bei fortwährender

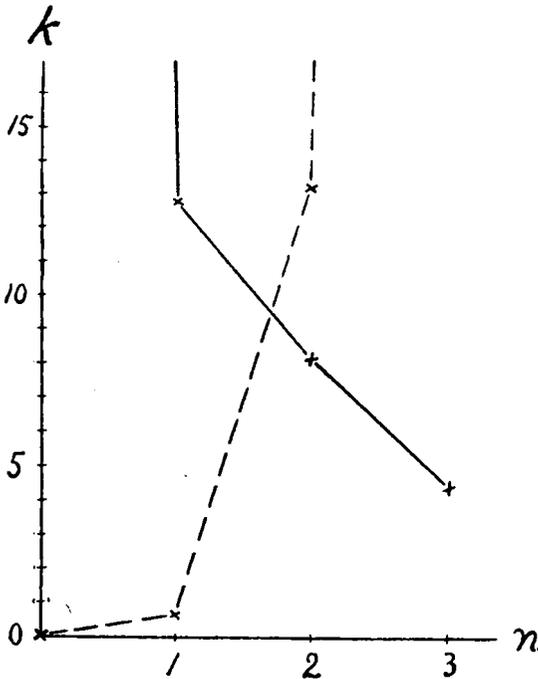


Fig. 2.

Verminderung des  $k_a$  diese Verminderung am Anfang ungeheuer schnell vor sich, aber nachdem n größer geworden ist, viel langsamer. In der Bromaddition der Bromide  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{Br}$  hinwiederum geht beim Zunehmen des n von 0 bis 3 bei wachsendem k dieses Wachsen am Anfang viel langsamer als zum Schluß vor sich. Wir können also sagen, daß die graphischen Bilder, die die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante k von n in alkalischer Verseifung der Ester  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3$  und in der Bromaddition der Bromide  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{Br}$  vorstellen, antibatisch gehen, wie die Figur 2 zeigt.

In dieser Figur sind als Abszisse die Anzahl n der Methylgruppen und als Ordinate die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten oder ihre multiplizierten Zahlen aus den Tabellen IV und V genommen. Die auf diese Weise erhaltenen Punkte sind mit geraden Linien verbunden, so daß die entstandenen Bruchlinien die Veränderungen der Reaktions-

<sup>43)</sup> Der Inhalt der Tabelle ist der Abhandlung von Palomaa und Juvala, B. 61, 1774 [1928], entnommen.

<sup>44)</sup> vergl. van Dijken, C. 1895, II 286; Skrabal und Schiffer, Ztschr. physikal. Chem. 99, 311 [1921]; Skrabal und Saviuk, Ztschr. physikal. Chem. 122, 368 [1926]; Palomaa, Über das zwischen der Reaktionsfähigkeit und der Molekularkonstruktion bestehende Verhältnis in einigen homologen Reihen (Turku 1927) (Originalschrift auf finnisch); Palomaa und Juvala, B. 61, 1774—75 [1928].

geschwindigkeit beim Wechseln von  $n$  vorstellen. In der voll ausgezogenen Linie hat man die Abhängigkeit des bei  $25^\circ$  bestimmten  $k_1$  von  $n$  bei der alkalischen Verseifung der Acetate  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{O.CO.CH}_3$  und in der gebrochenen Linie die Abhängigkeit des 100-fachen  $k$  von  $n$  hinsichtlich der Bromaddition der Bromide  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{Br}$  bei  $15^\circ$  dargestellt. Um Raum zu sparen, wurde von der voll ausgezogenen Linie derjenige geradlinig fortlaufende Teil weggelassen, der in einem Punkte, dessen Ordinate 620 ist, endigen würde, und von der gebrochenen Linie derjenige Teil, der in einem Punkte, dessen Ordinate 219 ist, endigen würde.

Zusammenfassung: Bei der Herstellung von Buten-1-ol-4 kam ich zu etwas besserem Resultate, als die früheren Forscher gekommen sind. Für die Herstellung von 4-Brom-buten-1 erhielt ich in dem Pyridin-Verfahren eine Methode, die zu viel besserem Resultate als die früheren führt. Ebenso erlangte ich durch dieses Verfahren ganz befriedigende Resultate bei der Herstellung von 5-Brom-penten-1, dessen Reindarstellung bisher nicht gelungen ist. Außerdem stellte ich folgende früher unbekannte Stoffe her: 4-Chlor-buten-1 und 5-Chlor-penten-1, das herzustellen bis jetzt auch vergebens versucht worden war.

Auf Grund der kinetischen Bestimmungen ergibt sich folgendes: 1. In den Reaktionen der Alkenylhalogenide  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{Br}$ ,  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{Cl}$  und  $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{Br}$  mit Kaliumjodid folgen die Reaktionsgeschwindigkeiten der „Sägezahn-Regel“: die proportionalen Maxima folgen den ungeraden und die entsprechenden Minima den geraden  $n$ -Werten. Der Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der erwähnten Chloride mit denjenigen der entsprechenden gesättigten Chloride ergibt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der ungesättigten Verbindungen merkbar größer als der entsprechenden gesättigten ist, und daß dieser Unterschied am bedeutendsten ist, wenn  $n = 1$ . 2. Weil die proportionalen Maxima der Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Verseifung der Ester  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{O.CO.R}$  in saurer Lösung denselben  $n$ -Werten folgen wie die entsprechenden Minima in den Reaktionen der Halogenide  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{X}$  mit Kaliumjodid, so ergibt sich, daß die die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von  $n$  in diesen zwei Fällen darstellenden graphischen Bilder antibatisch sind. 3. Die Bromadditions-Geschwindigkeiten der Halogenide  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{Br}$ ,  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{Cl}$  und  $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{Br}$  wachsen mit wachsendem  $n$ -Wert. 4. Die die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von  $n$  bei der Verseifung der Ester  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{O.CO.R}$  in alkalischer Lösung und in der Bromaddition der Halogenide  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{X}$  darstellenden graphischen Bilder sind antibatisch. 5. Wenn in den Halogeniden  $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{Br}$  die Endgruppe  $\text{CH}_3.\text{CH}$ : an die Stelle der Gruppe  $\text{CH}_2$ : tritt, so wird in den Reaktionen der Halogenide mit Kaliumjodid die Reaktionsgeschwindigkeit größer, wenn  $n = 0$ , aber kleiner, wenn  $n = 1$ . Bei der erwähnten Endgruppen-Veränderung wird hinsichtlich der Bromaddition der Halogenide die Reaktionsgeschwindigkeit wieder größer, es sei  $n = 0$  oder  $1$ . 6. Sowohl mit Kaliumjodid als mit Brom reagieren die Bromide  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{Br}$  schneller als die entsprechenden Chloride  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{Cl}$ , wie auf Grund der Mitteilungen in der Literatur auch zu erwarten war.

Zum Schluß erlaube ich mir hiermit, meinem Lehrer Hrn. Prof. Dr. M. H. Palomaa, der mir die Anregung zu meinen Untersuchungen gegeben und sie mit wertvollen Ratschlägen gefördert hat, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).