

Die Feststellung, daß diese Bedingung in geradezu überraschend exakter Weise erfüllt ist, dürfte einer der eindringlichsten Beweise für die Tatsache sein, daß sowohl in der Cellulose, wie in der Stärke ein und dieselbe Bindung wiederkehrt, und zwar die  $\beta$ -Bindung in der Cellulose und die  $\alpha$ -Bindung in der Stärke. Bei Ungleichheit der Bindungen von Glucose zu Glucose wäre die Erscheinung unmöglich.

Der Entfernungssatz der optischen Aktivität und die eng mit ihm zusammenhängende Vicinalregel, angewendet in Form des Verschiebungssatzes der Drehung, beherrschen das ungeheure Zahlenmaterial, durch das die Beziehungen der optisch aktiven Substanzen untereinander zum Ausdruck kommen. Diese Regeln sind keine beliebig verwendbaren Anweisungen; sie gelten nur angenähert und verlangen bei ihrer Anwendung, daß man dem Wesen der optischen Aktivität Rechnung trägt, aus dem sie hergeleitet sind.

### 35. P. Petrenko-Kritschenko: Über das Gesetz der Periodizität (VII. Mitteil.<sup>1)</sup> nach Versuchen von M. Gorocholinskaja und A. Trozenko): Über die Aktivität der Verbindungen mit gleichartigen und verschiedenartigen Substituenten.

(Eingegangen am 7. November 1932.)

Die in meinem Laboratorium schon früher studierten Halogen-Derivate des Methans sind in jüngster Zeit unter anderen Bedingungen untersucht worden; so erforschten H. v. Hartel und M. Polanyi<sup>2)</sup> die Einwirkung von Natriumdampf auf organische Haloide. Hiernach wird — im Gegensatz zu meinen Resultaten — die Aktivitäts-Veränderung von  $C_2H_5Cl$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$  und  $CCl_4$  nicht durch eine periodische Kurve, sondern durch eine aufsteigende Gerade wiedergegeben. Unter den in dieser Arbeit gewählten Bedingungen liegen anscheinend Beziehungen vor, die von den gewöhnlichen abweichen, denn die von mir ermittelte Gesetzmäßigkeit entspricht den Gesetzen der Chemie der gewöhnlichen Temperaturen. Als Beispiele für den besonderen Charakter der von den genannten Autoren festgestellten Beziehungen seien die Aktivierungs-Energien:  $C_2H_5.Cl$  7300,  $C_6H_5.Cl$  7200,  $CH_3.CO.Cl$  1700,  $C_6H_5.CO.Cl$  0 angeführt.

Eine noch größere Abweichung weist die Reaktion zwischen Natriumdampf und Chlorwasserstoff auf, für die die Aktivierungs-Energie 5000 beträgt, während sie für die umgekehrte Reaktion ( $H + NaCl$ ) 0 ist<sup>3)</sup>.

Debye studierte das Dipol-Moment der Chloride derivate des Methans<sup>4)</sup>; seine Messungen führen gleichfalls zu Beziehungen, die nicht durch periodische Kurven, sondern durch absteigende Gerade ausgedrückt werden. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß auch das Dipol-Moment zur Aktivität homöopolarer Verbindungen nur geringe Beziehungen hat:

$CH_3.CH_3$	o	$C_2H_5.Cl$	1.98	$n-C_4H_9.OH$	1.65
$CH_2:CH_2$	o	$C_2H_5.Br$	1.78	$i-C_4H_9.OH$	1.72
$CH:CH:$	o	$C_2H_5J$	1.62		

<sup>1)</sup> VI. Mitteil. s. Journ. prakt. Chem. [2] **130**, 45 [1931]; V. Mitteil.: B. **63**, 1900 [1930].

<sup>2)</sup> Ztschr. physikal. Chem. (B) **11**, 97 (C. **1931**, I 1876).

<sup>3)</sup> Hückel, Theoretische Grundlagen d. Organ. Chemie, Bd. II [Leipzig, 1931], S. 242.

<sup>4)</sup> Polare Molekeln [Leipzig, 1929], S. 37.

Die vorliegende Mitteilung behandelt die Vergleichung der Aktivität der Halogen-Derivate des Methans, die sich in den Knickpunkten der Aktivitätskurven befinden, mit Derivaten mit verschiedenen Substituenten des gleichen Substitutionsgrades. Die schon an anderer Stelle<sup>5)</sup> veröffentlichte orientierende Tabelle gibt die Aktivitätskurven für verschiedene Reaktive; Kurve Nr. 1 charakterisiert dort hauptsächlich starke Alkalien, Kurve Nr. 2 die schwächeren.

Beim Übergang von Monoderivaten zu Diderivaten fallen die Kurven 1 und 2 zusammen. Die Knickpunkte der Kurven Nr. 1 und Nr. 2 für  $\text{CHX}_3$  und  $\text{CX}_4$  stehen zueinander in einem Spiegelbild-Verhältnis. Umkehrung der Verhältnisse. Wie ich schon früher<sup>6)</sup> mitgeteilt habe, unterscheiden sich die Aktivitätskurven für Verbindungen mit gleichartigen und mit ungleichartigen Substituenten durch die Lage der Knickpunkte. Vergleicht man die Verbindungen, die in den Kurven Minimumpunkte einnehmen ( $\text{CH}_2\text{X}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{XY}$  mit starken und schwachen;  $\text{CHX}_3$ ,  $\text{CHX}_2\text{Y}$  mit schwachen Alkalien), hinsichtlich ihrer Aktivität miteinander, so findet man, daß die Verbindungen mit ungleichartigen Substituenten die größere Aktivität besitzen. Im Maximum der Kurve, das der Reaktion von  $\text{CHX}_3$  mit starken Alkalien entspricht, kehren sich die Verhältnisse gerade um.

 $\text{CHCl}_3$ 

$n_{10} - \text{NaOH}; t = 70^\circ$			$n_{11} - \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2; t = 200^\circ$		
	%	K		%	K
5'	16.8	0.24000	180'	5.7	0.00085
10'	23.8	0.06800	660'	19.6	0.00094
30'	47.6	0.00870	960'	40.6	0.00166
60'	59.5	0.00260	1260'	51.5	0.00201
120'	71.4	0.00052	1600'	56.4	0.00205
180'	78.5	0.00035			

 $\text{CCl}_4$ 

$n_{11} - \text{NaOH}, t = 90^\circ$			$n_{11} - \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2, t = 150^\circ$		
	%	K		%	K
15'	2.3	0.00414	420'	24	0.00208
45'	5.7	0.00382	660'	41	0.00303
75'	17.7	0.00795	880'	42	0.00236
120'	22.6	0.00666	1355'	44.3	0.00169
165'	30.5	0.00741	1565'	47	0.00158
195'	38.0	0.00879	1850'	49	0.00146
315'	45.1	0.00633	2105'	51	0.00140
360'	52.9	0.00862			
425'	56.9	0.00865			

Die Untersuchung der Konstanten für die Einwirkung verschiedener Reaktive auf  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , sowie auf einige Brom- und Jod-Derivate des Methans ergab andere Resultate: fast durchweg war ununterbrochenes Fallen zu beobachten. Diese Abweichung läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß infolge der geringen Anzahl der Halogenatome in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und der geringen Haftfestigkeit der Brom- und Jodatome bei dieser Umsetzung alle Halogenatome zugleich abgespaltet werden und auch keine gemischten, langsam in die Reaktion eintretenden Halogenverbindungen entstehen. Diese Annahme wird bestätigt durch die Untersuchung der Niederschläge, die sich

<sup>5)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 126, 290 [1930].<sup>6)</sup> B. 63, 1900 [1930].

bei der Umsetzung von  $\text{CH}_2\text{ClBr}$  mit  $\text{AgNO}_3$  bilden; in ihnen sind bis zu 40 % des gesamten Halogensilbers als  $\text{AgCl}$  enthalten<sup>7)</sup>. Diese Vorstellung vom Reaktionsverlauf bei mehratomigen Verbindungen findet sich in allgemeiner Form schon in der Literatur. Die neuen Untersuchungen zeigten, daß sich diese Verhältnisse beim Verfolgen der Änderung der Konstanten nach der Zeit für gleichartig substituierte Verbindungen wiederfinden. Wenn eine Reaktion einer Minimum-Lage der Kurve entspricht, wie es z. B. bei der Umsetzung von  $\text{CHCl}_3$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$  und von  $\text{CCl}_4$  mit  $\text{NaOH}$  der Fall ist, so erhöht sich die Konstante beim allmählichen Übergang von  $\text{CHX}_3$  in  $\text{CHX}_2\text{J}$  und von  $\text{CX}_4$  in  $\text{CX}_3\text{J}$ . Umgekehrt ist es bei den Umsetzungen von  $\text{CHCl}_3$  mit  $\text{NaOH}$  und  $\text{CCl}_4$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$  — diese Reaktionen entsprechen Maximallagen der Kurven Nr. 1 und 2 —, wo die Konstanten beim Fortschreiten der Reaktion fallen. Die Untersuchung der Geschwindigkeitskonstanten an den Halogen-Derivaten des Methans lieferte noch eine neue Bestätigung der Periodizität dieser Beziehungen. Um den Reaktionen mit  $\text{NaOH}$  und mit  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$  eine zur Messung geeignete Geschwindigkeit zu erteilen, mußte auf verschiedene Temperaturen erhitzt werden. Diese Temperaturen zeigen Periodizität, und zwar, wie zu erwarten war, in umgekehrtem Sinne wie unsere Kurven Nr. 1 und 2.

$\text{NaOH}$ .....	$< 90^\circ$	$90^\circ$	$< 70^\circ$	$90^\circ$
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ .....	$< 90^\circ$	$150^\circ$	$200^\circ$	$150^\circ$
	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CHCl}_3$	$\text{CCl}_4$

Die an den Chlorderivaten des Methans beobachteten Regelmäßigkeiten bestätigen sich auch bei Vergleich der Amide  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  und  $\text{H}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . Das Molekül des Harnstoffs mit 2 gleichartigen Substituenten zeigt sich bei der Hydrolyse weniger aktiv als Acetamid und Formamid. Demgemäß steigt die Hydrolysen-Konstante des Harnstoffs ununterbrochen an. Die relativ geringe Aktivität des Harnstoffs läßt sich mittels Neßlers Reagens demonstrieren; schwieriger ist die quantitative Feststellung, da keine auf alle Amide anwendbare Methode bekannt ist. Wir blieben schließlich bei der Formol-Titrierung<sup>8)</sup>, aber auch bei dieser muß man mit Schwierigkeiten rechnen, die daraus erwachsen, daß bei der Hydrolyse Soda und Salze organischer Säuren entstehen, die eine puffernde Wirkung haben. Man muß als Korrektions-Faktoren ansetzen 1.30 bei Soda und 1.76 bei Natriumacetat. Vor den Messungen wurde der Ammoniumsalz-Gehalt in den benutzten Präparaten ermittelt und dann berücksichtigt. Folgende Beziehungen der Aktivität der Hydrolyse ergaben sich:  $\text{H}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 > \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 > \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

Im folgenden führe ich die experimentellen Daten für die Hydrolysen-Konstanten von Harnstoff und Acetamid an. Der Hydrolyse unterworfen wurden 5 ccm  $n/1$ -Acetamid-Lösung bzw.  $n/2$ -Harnstoff-Lösung, und zwar sowohl mit 5 ccm  $n/1$ -Natronlauge als auch mit 5 ccm  $n/1$ -Salzsäure. Der Harnstoff wurde bei  $100^\circ$ , das Acetamid bei  $50^\circ$  hydrolysiert; nach Beendigung der Hydrolyse wurde neutralisiert und die Formol-Titration ausgeführt.

<sup>7)</sup> B. 62, 584 [1929].

<sup>8)</sup> Fresenius, Ztschr. analyt. Chem. 68, 74 [1926].

## Harnstoff.

Zeit in Min.	Verbrauch während der Titration an $n/10$ -NaOH	$K \times 10^5$	Hydro- lyse mit
30	2.75	3.88	Natronlauge
60	5.12	3.80	"
90	7.27	3.78	"
120	9.08	3.70	"
210	15.18	4.15	"
400	28.68	5.72	"
460	29.64	6.33	"
520	32.8	7.33	"
30	2.54	3.57	Salzsäure
60	4.10	2.98	"
90	6.4	3.26	"
120	8.42	3.38	"
210	14.6	3.93	"
400	24.5	4.80	"
460	28.1	4.75	"
520	29.1	5.36	"

## Acetamid.

15	4.40	12.87	} Mittel 12.70	Natronlauge
30	8.14	12.97		"
45	11.06	12.62		"
75	16.09	12.65		"
90	18	12.50		"
105	19.89	12.58		"
15	2.00	5.60	} Mittel 5.58	Salzsäure
30	3.95	5.72		"
45	5.56	5.56		"
75	8.47	5.44		"

Diese Werte entsprechen den Erwartungen. Die gefundene Regelmäßigkeit kennzeichnet den Einfluß der „Anhäufung“ gleichartiger bzw. ungleichartiger Atome und Gruppen, die am selben C-Atom haften, auf die Aktivität. Eine solche „Anhäufung“ liegt aber auch bei den allermeisten anorganischen Verbindungen vor; ich machte schon früher<sup>9)</sup> auf analoge Beziehungen unter den Verbindungen des Bors, Phosphors und Schwefels aufmerksam.

<sup>9)</sup> B. 63, 1900 [1930].