

Die Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung bei den Lösungsmittel-Gemischen Bornylbromid-Isobornylbromid steigen vom reinen Isobornylbromid zum reinen Bornylbromid fast geradlinig an. Von Interesse ist nun, daß die Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung sehr gut mit jenen übereinstimmen, die nach der Formel $\frac{I}{E} = \frac{I}{E_1} \cdot \frac{a}{100} + \frac{I}{E_2} \cdot \frac{100-a}{100}$ zu errechnen sind. W. Nernst⁸⁾ hat bei Lösungsmittel-Gemischen für die molare Siedepunkts-Erhöhung die obige Beziehung aufgestellt, wonach der reziproke Wert der molaren Siedepunkts-Erhöhung für ein Lösungsmittel-Gemisch gleich ist der Summe der Produkte: reziproker Wert der molaren Siedepunkts-Erhöhung mal Molarprozent der reinen Lösungsmittel-Komponenten. Roloff⁸⁾ hatte hierfür die experimentelle Bestätigung erbracht.

In der nachstehenden Tabelle sind die gefundenen, sowie die nach der obigen Formel berechneten Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung E wiedergegeben:

Mol.-Proz. Isobornyl- bromid	Mol.-Proz. Bornyl- bromid	E gef.:	E ber.:
100.00 %	0.00 %	58.75	58.75
90.00 %	10.00 %	59.79	59.51
79.90 %	20.10 %	60.51	60.30
69.82 %	30.18 %	61.48	61.11
60.10 %	39.90 %	62.39	61.92
49.98 %	50.02 %	63.38	62.77
40.12 %	59.88 %	64.77	63.63
29.90 %	70.10 %	65.88	64.54
19.97 %	80.03 %	66.40	65.46
9.83 %	90.17 %	66.93	66.42
0.00 %	100.00 %	67.38	67.38

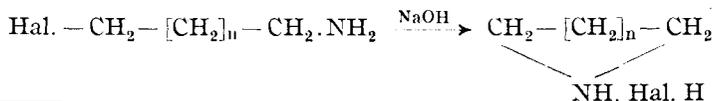
Die Beschreibung weiterer Lösungsmittel-Gemische folgt in Kürze.

68. H. Freundlich und G. Salomon: Zur Theorie der Ringbildungs-Leichtigkeit von cyclischen Iminen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 14. Januar 1933.)

In einer Reihe von Untersuchungen bestimmten H. Freundlich und Mitarbeiter¹⁾ die Geschwindigkeit der Umwandlung:



⁸⁾ Nernst u. Roloff, Ztschr. physikal. Chem. **11**, 1, 17 [1893].

¹⁾ H. Freundlich u. Krestovnikoff, Ztschr. physikal. Chem. **76**, 79 [1911]; H. Freundlich u. M. B. Richards, Ztschr. physikal. Chem. **79**, 681 [1912]; H. Freundlich u. W. Neumann, Ztschr. physikal. Chem. **87**, 69 [1914]; H. Freundlich u. R. Bartels, Ztschr. physikal. Chem. **101**, 177 [1922]; H. Freundlich u. Kroepelin, Ztschr. physikal. Chem. **122**, 39 [1926]; H. Freundlich u. F. Juliusburger, Ztschr. physikal. Chem. **146**, 321 [1930].

Das Chlor(Brom)-Hydrat des Chlor(Brom)-Amins wurde mit überschüssiger Natronlauge versetzt und das Fortschreiten der Umlagerung an der Zunahme der Cl'(Br')-Ionen-Konzentration verfolgt. Die Reaktionen verlaufen streng nach der ersten Ordnung, zeigen den hierfür charakteristischen hohen Temperatur-Koeffizienten und werden in ihrem Verlauf weder durch die Konzentration der im Überschuß vorhandenen Lauge, noch durch Neutralsalz-Zusätze beeinflusst. Freundlich und Kroepelin gaben eine Zusammenstellung der Ringschluß-Konstanten der Bromalkyl-amine (s. Tabelle 1). Die

Tabelle 1: Ringschluß-Konstanten für $t = 25^{\circ}$.

Bromalkyl-amin	k
β -Bromäthyl-amin	36×10^{-3}
γ -Brompropyl-amin	5×10^{-4}
δ -Brombutyl-amin	~ 30
ϵ -Bromamyl-amin	5×10^{-1}
ζ -Bromhexyl-amin	1×10^{-3}

Werte der Konstanten erstreckten sich über 5 Zehnerpotenzen, und zwar wird der Fünfring am schnellsten, der Vierring am langsamsten gebildet. Die genannten Autoren sprachen die Vermutung aus, daß nicht nur die Spannung des entstehenden Ringes, sondern die Kettenlänge und ein spiralförmiger Bau des Amins für die großen Unterschiede der Ringschluß-Geschwindigkeiten, die keine einfache periodische Regelmäßigkeit erkennen lassen, maßgebend sind.

Nun hängt nach einer von Ruzicka²⁾ entwickelten Theorie die Ringbildungs-Leichtigkeit von Kohlenstoffringen in erster Linie von zwei Umständen ab: Mit zunehmender Kettenlänge fällt die Näherungshäufigkeit der beiden ringschließenden C-Atome (Fig. 1, Kurve a), dagegen steigt die Spannungsfreiheit bis zum räumlich gebauten Sechsring an (Fig. 1, Kurve b). Aus dem Zusammenwirken dieser beiden Einflüsse folgt ein Minimum für die Bildungs-Leichtigkeit des Vierrings, der schwerer als der Fünfring und der spannungsfreie Sechsring entstehen muß (Fig. 1, Kurve c). Obwohl diese Theorie durch zahlreiche Synthesen und systematische Untersuchungen gestützt wird, fehlen unseres Wissens Angaben über quantitative Beziehungen,

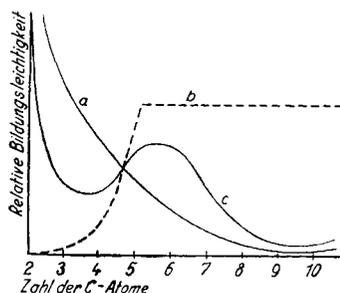


Fig. 1

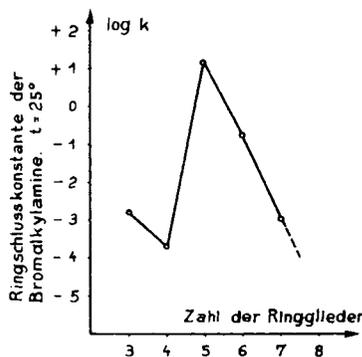


Fig. 2.

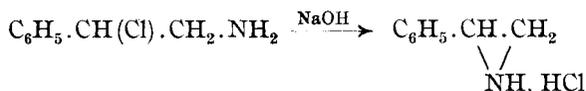
²⁾ Ruzicka, Helv. chim. Acta 9, 230ff. [1926].

die eine Aussage über die Größe der in Fig. 1³⁾ in willkürlichem Maßstabe gezeichneten Minima und Maxima erlauben. Diese Lücke wird nun durch die erwähnten Messungen von Freundlich und Kroepelin ausgefüllt. Wie Fig. 2 lehrt, hängen die Geschwindigkeits-Konstanten der Bildung der Heterocyclen aus Halogenalkyl-aminen von der Ringgliederzahl so ab, wie es von Ruzicka erwartet wird. Nicht nur das Minimum für den Vierring kommt deutlich zum Ausdruck, man sieht, daß sogar der Siebenring sich leichter als der Vierring bilden kann. Es dürfte keine Bedenken haben, das von Ruzicka für Kohlenstoffketten Abgeleitete auf Heterocyclen zu übertragen⁴⁾.

Aus Fig. 2 geht übrigens noch hervor, daß die $\log k$ -Werte für den Fünf-, Sechs- und Siebenring auf einer Geraden liegen, d. h. $\log k$ ist bei den spannungsfreien Ringen eine lineare Funktion der Kettenlänge⁵⁾.

Bekanntlich gehen Ringbildungs-Leichtigkeit und Stabilität des Ringes miteinander nicht symbat. J. v. Braun⁶⁾ konnte für den Fall des Hexamethylenimins zeigen, daß der durch die HBr-Abspaltung entstandene ungesättigte Rest, an Stelle den Ringschluß zu vollziehen, auch in anderem Sinne weiter reagieren kann. Freundlich und Kroepelin fanden, daß Äthylenimin sich in wäßriger Lösung polymerisiert und in undefinierten Nebenreaktionen verbraucht wird. Derartige Folge- und Nebenreaktionen beeinflussen die Menge und Stabilität des entstehenden Ringes, dagegen verläuft die Halogenwasserstoff-Abspaltung unabhängig von ihnen. Man darf also wohl in erster Annäherung annehmen, daß der Übergang des Halogens von der inneren in die äußere Wirkungssphäre des Moleküls⁷⁾ wirklich die Neigung zur Ringbildung kennzeichnet.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen verfolgen wir den Einfluß der Phenylgruppe auf die Ringbildungs-Leichtigkeit. Für die Reaktion:



wurde die Geschwindigkeits-Konstante für 0° zu $k = 0.02$ bestimmt; unter gleichen Bedingungen wäre die Konstante des β -Chloräthyl-amins etwa $k = 1 \times 10^{-5}$. Die zum Halogen α -ständige Phenylgruppe beschleunigt also den Verlauf der Reaktion um mehr als das Tausendfache. Eine ausführliche Mitteilung über den Verlauf dieser Reaktion im homogenen und heterogenen System wird demnächst a. a. O. erfolgen.

³⁾ Nach W. Hueckel „Spannungs-Theorie“ Fortschritte d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie **19**, Heft 4 [1927].

⁴⁾ W. Hueckel, Theoret. Grundlagen d. organ. Chem. **1**, 67.

⁵⁾ Die Temperatur-Abhängigkeit der bei manchen dieser Reaktionen schwer zu messenden Geschwindigkeit ist noch nicht so sicher bekannt, daß man prüfen könnte, was diese Beziehung für die Abhängigkeit der Größen A und B der Arrheniusschen Gleichung von der Kettenlänge bedeutet. Es sei nur kurz bemerkt, daß nach den bisherigen Messungen die Konstante A, also auch die Aktivierungswärme, für alle in Tabelle 1 angeführten Ringschlüsse konstant zu sein scheint.

⁶⁾ J. v. Braun u. O. Goll, B. **60**, 1534 [1927].

⁷⁾ Freundlich u. Bartels, l. c.