

- 18) T. Svedberg, Journ. Physique [7] **2**, 227 [1931].
- 19) T. Svedberg u. Inga-Britta Eriksson, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3998 [1932].
- 20) T. Svedberg, Forhandl. 4: de Nordiske Kjemikermöte, Oslo 1932.
- 21) A. Tiselius, Kolloid-Ztschr. **59**, 306 [1932].
- 22) K. O. Pedersen, Forhandl. 4: de Nordiske Kjemikermöte, Oslo 1932.
- 23) J. B. Nichols, E. O. Kraemer u. F. D. Bailey, Journ. Phys. Chem. **36**, 326, 505 [1932].
- 24) O. Lamm, Nature **132**, 820 [1933].
- 25) E. O. Kraemer u. W. D. Lansing, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4319 [1933].
- 26) A. Tiselius u. D. Gross, Kolloid-Ztschr. **66**, 11 [1934].
- 27) T. Svedberg, Kolloid-Ztschr. **67**, 1 [1934].
- 28) T. Svedberg, Chem. Rev. **14**, 1 [1934].
- 29) T. Svedberg, Science **79**, 327 [1934].
- 30) T. Svedberg, Naturwiss. **22**, 15 [1934].
- 31) T. Svedberg, G. Boestad u. Inga-Britta Eriksson-Quensel, Nature **134**, 98 [1934].
- 32) E. O. Kraemer u. W. D. Lansing, Nature **123**, 870 [1934].
- 33) R. Signer u. H. Gross, Helv. chim. Acta **15**, 59, 335, 726 [1934].
- 34) O. Lamm, Kolloid-Ztschr. **69**, 44 [1934].
- 35) K. O. Pedersen, Ztschr. physikal. Chem. **170 A**, 41 [1934].

---

### Walter Hückel: Molekülbau und Reaktionsgeschwindigkeit.

[Zusammenfassender Vortrag, gehalten auf Veranlassung der Deutschen Chemischen Gesellschaft auf der 93. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Hannover am 19. September 1934; eingegangen am 16. Oktober 1934.]

#### Allgemeines.

Wie wichtig eine Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Molekülbau und Reaktionsgeschwindigkeit ist, ergibt sich schon aus der Tatsache, daß eine Ergründung der Struktur organischer Verbindungen nur deswegen möglich ist, weil die einzelnen Stellen eines Moleküls von verschiedenen Reagenzien mit verschiedenen Geschwindigkeiten angegriffen werden. Gegen welche Bindung sich unter gegebenen Versuchs-Bedingungen der Angriff eines bestimmten Reagens vorzugsweise richtet, ist zunächst nur auf Grund eines reichen, durch Erfahrung gewonnenen Materials vorherzusehen. Es läßt sich keine allgemein gültige Einordnung der einzelnen funktionellen Gruppen oder Atom-Bindungen in ein Schema vornehmen, das die Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeiten gegenüber den einzelnen Reagenzien wiedergibt. Denn dieselbe funktionelle Gruppe kann je nach den konstitutiven Eigentümlichkeiten einer Verbindung ganz verschiedene Geschwindigkeiten gegenüber demselben Reagens zeigen. Als Beispiel sei eine kürzlich von Skrabal gegebene Zusammenstellung der Geschwindigkeiten, mit der die durch das Wasserstoff-Ion katalysierte Spaltung von -C-O-C-Bindungen, also die Hydrolyse von äther-artigen Bindungen, verläuft, angeführt.

Äther	Gruppenkonstante k (25°):
$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ .....	0.000000000146
$(CH_3)_2CH \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$ .....	0.00000000659
$CH_2 : CH \cdot O \cdot C_2H_5$ .....	173
$CH_2(OCH_3)_2$ .....	0.00076
$CH_2(OC_2H_5)_2$ .....	0.0065
$CH_3 \cdot CH(OCH_3)_2$ .....	8.5
$CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ .....	30.0
$(CH_3)_2C(OCH_3)_2$ .....	18500
$(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$ .....	67500
$HC(OC_2H_5)_3$ .....	23400
$CH_3 \cdot C(OC_2H_5)_3$ .....	330000
$(CH_2O)_2CH_2$ .....	0.00010
$(CH_2O)_2CH \cdot CH_3$ .....	0.39
$CH_2(CH_2O)_2CH_2$ .....	0.0000265
$CH_2(CH_2O)_2CH \cdot CH_3$ .....	0.065
$(CH_2O)_3$ .....	0.0000053
$(CH_3 \cdot CHO)_3$ .....	0.00273
$CH_2(OCH_2)_2C(CH_2O)_2CH_2$ .....	0.000000245
$CH_3 \cdot CH(OCH_2)_2C(CH_2O)_2CH \cdot CH_3$ .....	0.0015
$(CH_2)_2(CH_2O)_2CH \cdot CH_3$ .....	0.011

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erstrecken sich über ein Bereich von 16 Zehnerpotenzen!

Aus dieser Übersicht läßt sich eine besondere Art konstitutiven Einflusses leicht entnehmen: Deutlich ist der Einfluß von Atom-Bindungen zu erkennen, welche der Äther-Bindung benachbart sind. So setzt, wie das Beispiel  $CH_2 : CH \cdot O \cdot C_2H_5$  zeigt, eine Doppelbindung in Nachbarschaft zur Äther-Bindung die Hydrolysen-Geschwindigkeit auf das  $10^{13}$ -fache herauf; eine zweite oder gar dritte C-O-Bindung am gleichen Kohlenstoffatom bewirkt ebenfalls eine außerordentlich große Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Einflüsse der gleichen Art sind es, welche Doppelbindungen oder aromatische Kerne auf die Reaktionsfähigkeit benachbarter funktioneller Gruppen haben. Diese besonders starke gegenseitige Beeinflussung der Atom-Bindungen ist einer befriedigenden theoretischen Deutung bisher noch nicht zugänglich; eine solche wird sich wohl später einmal mit den Hilfsmitteln der Quanten-Mechanik geben lassen.

Aber auch wenn man die Reaktionsgeschwindigkeiten einer bestimmten funktionellen Gruppe bei Molekülen vergleicht, in denen Beeinflussungen der genannten Art vermutlich dieselben sein werden — homologe, struktur- oder stereoisomere Verbindungen —, findet man oft recht erhebliche Unterschiede. Es braucht nur an die Veresterungsgeschwindigkeiten primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole, die diese gegenüber Carbonsäuren zeigen, erinnert zu werden, und an die Verseifungsgeschwindigkeiten der entsprechenden Ester, die in der genannten Reihenfolge stark abnehmen. Man hat solche erfahrungsmäßigen Regeln auch zu Konstitutions-Bestimmungen benutzt, muß aber dabei Vorsicht walten lassen; so gibt es eine Reihe von sekundären Alkoholen, die so langsam reagieren, wie es sonst im allgemeinen nur tertiäre Alkohole tun. Schon recht feine Unterschiede im Molekülbau, Stellungs- und Stereoisomerie, können manchmal recht erhebliche Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten bedingen; besonders auffallend ist in dieser Hinsicht die stereochemische Spezifität der Enzyme.

Andersartige Probleme über Zusammenhänge zwischen Molekülbau und Reaktionsgeschwindigkeit ergeben sich bei der Betrachtung von Reaktionen, die von kettenförmigen zu ringförmigen Verbindungen führen. Auf diese Frage des Ringschlusses soll hier nicht näher eingegangen werden. Doch sei immerhin soviel gesagt, daß man die verschiedene Geschwindigkeit des Ringschlusses durch die Annahme einer verschiedenen Häufigkeit der zum Ringschluß günstigen Form der Kette zu erklären versucht. Man macht damit also die gebräuchlichen Molekül-Modelle, die ursprünglich zur Erklärung der Zahl der Isomeren, also der stereochemischen Statik, dienten, zur Erklärung von Unterschieden in den Reaktionsgeschwindigkeiten nutzbar und gewinnt so Ansätze zu einer stereochemischen Dynamik.

Versuche dieser Art sind alt; sie haben zu bildlichen Vorstellungen geführt, welche beim Problem der „sterischen Hinderung“ zuerst von Kehrman angedeutet und bald darauf in umfassenderen Versuchsreihen von V. Meyer auf ihre Brauchbarkeit hin untersucht worden sind. Unter sterischer Hinderung versteht man die Erscheinung, daß funktionelle Gruppen die sonst bei ihnen beobachtete Reaktionsfähigkeit nicht oder nur in abgeschwächtem Maße zeigen, wenn Substituenten in nächster Nachbarschaft stehen. Der Ausdruck „sterische Hinderung“, der von V. Meyer stammt, gibt schon die bildliche Erklärung wieder; es soll sich danach um eine Versperrung des Zuganges zur reaktionsfähigen Gruppe handeln.

Diese Versperrung kann sich in zweierlei Weise auswirken: Entweder ist durch die in der Nähe befindlichen Substituenten die Angriffsfläche, welche die reaktionsfähige Gruppe bietet, verringert. Oder es ist die Gruppe durch die Substituenten soweit abgeschirmt, daß vor Eintritt der Reaktion der hindernde Substituent erst beiseite gedrängt werden muß, ehe ein Angriff auf die reaktionsfähige Gruppe folgen kann; dazu wäre dann ein besonderer Arbeits-Aufwand erforderlich.

Eine Trennung der beiden möglichen Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit erscheint — wenigstens angenähert — möglich, wenn man die Temperatur-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante kennt. Falls ein Energie-Aufwand erforderndes Beiseite-drängen erforderlich ist, muß sich eine größere Temperatur-Abhängigkeit ergeben, als bei sterisch nicht behinderten Reaktionen; ist lediglich der Zugang verengt, so muß die Temperatur-Abhängigkeit behinderter und nicht behinderter Reaktionen die gleiche sein.

Dieser Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und Temperatur folgt aus der Arrheniusschen Vorstellung, wonach die in Reaktion tretenden Moleküle einer Aktivierungs-Energie bedürfen; es gilt dafür in erster Annäherung die Arrheniussche Formel:

$$k_1 = \alpha_1 \cdot e^{-q_1/RT}, \quad k_2 = \alpha_2 \cdot e^{-q_2/RT}.$$

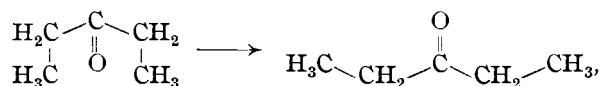
Hierin bedeutet  $q$  die Aktivierungs-Energie; für  $\alpha$  hat sich der Name Aktionskonstante eingebürgert. Bei bimolekularen Reaktionen wird durch die Aktionskonstante die Häufigkeit gemessen, mit der diejenigen Moleküle, welche genügend Aktivierungs-Energie mitbringen, zur Reaktion gelangen. Im Falle, daß die Aktivierungs-Energie Null ist, ist  $\alpha$  unmittelbar ein Maß für die Häufigkeit der erfolgreichen Stöße. Diese ist im allgemeinen nicht gleich der Zahl der Stöße nach der kinetischen Theorie, weil nicht immer die reaktionsfähigen Gruppen, die nur einen Teil der Oberfläche des Moleküls

ausmachen, aufeinander treffen werden. Die Größe von  $\alpha$  ist also mit gegeben durch die Größe dieser empfindlichen Bezirke oder „kritischen Räume“, wie Boltzmann sich ausdrückte. Je „freier“ eine reaktionsfähige Gruppe liegt, um so größer ist der empfindliche Bezirk, und um so größer wird  $\alpha$  sein.

Für zwei verschiedene Reaktionen können  $q$  wie  $\alpha$  verschieden sein. Unterschiede in der Temperatur-Abhängigkeit können nach der Arrheniuschen Formel nur durch Unterschiede von  $q$  bedingt sein. Wenn beim Vergleich einer sterisch behinderten und sterisch nicht behinderten Reaktion die für den eigentlichen chemischen Vorgang notwendige Aktivierungs-Energie als gleich eingesetzt wird, im ersteren Falle aber noch ein Beiseitdrängen von Substituenten erforderlich ist, so bedeutet das einen Zusatz zur Aktivierungs-Energie. Bei dieser einen Möglichkeit ist also  $q_1 \pm q_2$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2$ . Im anderen Grenzfall ist die Aktivierungs-Energie dieselbe, nur  $\alpha$  erscheint geändert:  $q_1 = q_2$ ,  $\alpha_1 \pm \alpha_2$ . Im allgemeinsten Fall können natürlich durch Eintritt eines Substituenten beide Größen geändert werden, und zwar in beliebigem Sinne. Mit der Berechnung von  $\alpha$  und  $q$  hätte man dann einen quantitativen Ausdruck für die bildlichen Vorstellungen.

Die Arrheniussche Formel ist eine unter gewissen Vernachlässigungen zunächst für Gas-Reaktionen abgeleitete Näherungsformel. Voraussetzung ist, daß in dem betrachteten Temperatur-Bereich  $q$  und  $\alpha$  als konstant, also als temperatur-unabhängig, angesehen werden dürfen. Obwohl die Gleichung ihre Gültigkeit angenähert auch für verdünnte Lösungen behalten wird, lassen sich doch hier nicht so genau die Grenzen ihrer Gültigkeit abschätzen wie bei Gas-Reaktionen, und man wird daher bei ihrer Anwendung auf Reaktionen in Lösungen — und um solche handelt es sich in den untersuchten Fällen ausschließlich — durch den Versuch zu prüfen haben, wie genau sie zutrifft, d. h. in wie weit die aus den Werten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen errechneten Werte  $q$  und  $\alpha$  konstant sind.

Ferner besteht eine Schwierigkeit bei der Anwendung auf Reaktionen komplizierter organischer Moleküle darin, daß diese Moleküle verschiedene Formen annehmen können und das Mengen-Verhältnis dieser Formen sich mit der Temperatur ändern kann. So kann z. B. eine funktionelle Gruppe, die bei tiefer Temperatur abgeschirmt ist, bei höherer mehr und mehr freigelegt werden:



so daß dadurch eine Temperatur-Abhängigkeit von  $\alpha$  herauskommt. Wie stark sich solche Einflüsse bemerkbar machen können, läßt sich für Lösungen nicht voraussagen; wohl aber für Gas-Reaktionen abschätzen. Auf welche Weise, soll hier nicht im einzelnen erörtert werden; danach ist für letztere der Einfluß ziemlich klein, auf 20° Temperatur-Differenz kann eine Erhöhung der Aktionskonstanten auf das 1.2-fache herauskommen. Für Lösungen könnte der Einfluß aber größer sein, so daß man sich nicht zu wundern braucht, wenn man hier eine Temperatur-Abhängigkeit der aus den Versuchsdaten berechneten Aktionskonstanten und der Aktivierungs-Energie findet.

Man kann daher zunächst nur so vorgehen, daß man die Arrheniussche Formel anwendet, feststellt, wie genau sie gültig ist, und zusieht, ob man Zusammenhänge zwischen Konstitution, Aktivierungs-Energie und Aktionskonstante erkennen kann, und inwieweit diese durch ein Molekül-Modell verständlich zu machen sind.

#### Versuchsmaterial.

Die Untersuchungen, über die im folgenden berichtet werden soll, gehen zurück auf Versuche, die Konfiguration stereoisomerer alicyclischer Alkohole festzulegen, die Vavon<sup>1)</sup> gemacht hat. Vavon fand bei solchen Stereoisomeren erhebliche Unterschiede in der Verseifungsgeschwindigkeit der sauren Bernstein- und Phthalsäure-ester, bei denen ein Substituent in Nachbarstellung zum Hydroxyl steht. Er teilte der langsam verseift werdenden Form die *cis*-, der rasch verseift werdenden die *trans*-Konfiguration zu, da nach den Betrachtungen am Modell der in *cis*-Stellung, also in nächster Nähe des Hydroxyls, stehende Substituent eine sterische Hinderung erwarten läßt, während ein Substituent in *trans*-Stellung das Hydroxyl nicht nennenswert abschirmt. Die Zuordnung, wie sie Vavon vornimmt, steht in Übereinstimmung mit der Zuordnung, die Skita<sup>2)</sup> bei den betreffenden Verbindungen auf Grund ihrer Bildungs-Bedingungen getroffen hat; aus gewissen Analogie-Gründen ist anzunehmen, daß die bei der katalytischen Hydrierung eines Ketons in saurer Lösung in ihrer Bildung bevorzugte Form, deren Ester langsam verseift werden, die *cis*-Form ist, während die *trans*-Form vorwiegend bei der Reduktion eines Ketons mit Natrium und Alkohol entsteht.

Da Vavon bei seinen Messungen der Verseifungsgeschwindigkeiten sich nicht nur auf eine Temperatur beschränkt hat, lassen sich aus ihnen Aktivierungs-Energien und Aktionskonstanten berechnen. Die beiden oben genannten Grenzfälle waren bei zwei Beispielen verwirklicht: Beim Isomeren-Paar Borneol-Isoborneol sind die Aktivierungs-Energien praktisch gleich, beim *cis*- und *trans*-*o*-Isopropyl-cyclohexanol die Aktionskonstanten. Im allgemeinen scheint bei *o*-substituierten Cyclohexanolen die geringere Reaktionsgeschwindigkeit der *cis*-Formen in der Hauptsache auf eine Erhöhung der Aktivierungs-Energie zurückzuführen sein; der Einfluß der Aktionskonstanten läßt sich nicht immer mit Sicherheit erkennen, weil sich bei der Berechnung dieser Größen Ungenauigkeiten in den Messungen stark bemerkbar machen, und die Messungen Vavons bei aller Exaktheit doch noch nicht den hierfür wünschenswerten letzten Grad der Genauigkeit erreichen. Jedenfalls geht aber aus dem vorliegenden Versuchsmaterial so viel hervor, daß die sterische Hinderung nicht einheitlich aufgefaßt werden kann.

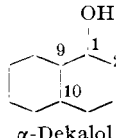
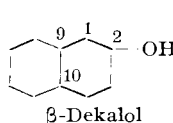
Deshalb wurde für die Weiterbearbeitung des Problems die Untersuchung nicht nur auf Beispiele beschränkt, bei denen nach den Modell-Betrachtungen sterische Hinderung zu erwarten ist, sondern es wurde allgemein nach Zusammenhängen zwischen dem Bau alicyclischer Alkohole und den Aktivierungs-Energien und Aktionskonstanten der alkalisches Verseifung ihrer Ester gesucht. Als Ester wurden in Anlehnung an Vavon saure Ester der Bernsteinsäure und der Phthalsäure

<sup>1)</sup> Zusammenfassung Bull. Soc. chim. France [4] **49**, 937 [1931].

<sup>2)</sup> B. **53**, 1795 [1920]; A. **427**, 256 [1922].

gewählt, weil sie die Verseifung in einem einheitlichen Lösungsmittel gestatten, und bei ihrer Verseifung die Alkohole stets vollkommen rein — feste Alkohole schmelzpunkts-rein — erhalten werden. Als alkoholische Komponente wurden stellungs- und stereoisomere Dekalole und auch einige Hydrindanole gewählt, weil sich hier in sehr subtiler Weise die Stellung des Hydroxyls zum Rest des Moleküls variieren läßt; eine besondere Beeinflussung des Hydroxyls durch reaktivierende Gruppen ist nicht vorhanden.

Die Konfigurationen sind, wenn man die Zuordnung nach der Bildungsweise der Alkohole aus den Ketonen nach Skita<sup>3)</sup> trifft, folgende:

$\alpha$ -Dekalole:					
<i>trans</i> - $\alpha$ -Dekalol,	Schmp. 63 <sup>0</sup>	1 <sup>t</sup>	9 <sup>c</sup>	10 <sup>t</sup>	 $\alpha$ -Dekalol
	49 <sup>0</sup>	1 <sup>c</sup>	9 <sup>c</sup>	10 <sup>t</sup>	
<i>cis</i> - $\alpha$ -Dekalol,	Schmp. 93 <sup>0</sup>	1 <sup>c</sup>	9 <sup>c</sup>	10 <sup>c</sup>	
	55 <sup>0</sup>	1 <sup>t</sup>	9 <sup>c</sup>	10 <sup>c</sup>	
$\beta$ -Dekalole:					
<i>trans</i> - $\beta$ -Dekalol,	Schmp. 75 <sup>0</sup>	2 <sup>t</sup>	9 <sup>c</sup>	10 <sup>t</sup> <sup>4)</sup>	 $\beta$ -Dekalol
	53 <sup>0</sup>	2 <sup>c</sup>	9 <sup>c</sup>	10 <sup>t</sup> <sup>4)</sup>	
<i>cis</i> - $\beta$ -Dekalol,	Schmp. 105 <sup>0</sup>	2 <sup>c</sup>	9 <sup>c</sup>	10 <sup>c</sup>	
	18 <sup>0</sup>	2 <sup>t</sup>	9 <sup>c</sup>	10 <sup>c</sup>	

Von den Hydrindanolen entspricht das *trans*- $\beta$ -Hydrindanol, Schmp. 21<sup>0</sup>, dem *trans*- $\beta$ -Dekalol, Schmp. 75<sup>0</sup>; das *cis*- $\beta$ -, Schmp. 5<sup>0</sup>, mit dem Hydroxyl im Fünfring und das  $\beta$ -Oxy-hydrindan, Schmp. 41<sup>0</sup>, mit dem Hydroxyl im Sechsring entsprechen dem *cis*- $\beta$ -Dekalol, Schmp. 105<sup>0</sup>.

#### Meßmethodik.

Vorbedingung für die geplanten Untersuchungen war eine erhebliche Steigerung der Genauigkeit in der Meßmethodik der Verseifung.

Zur Erzielung reproduzierbarer Werte ist die Ausführung der Verseifung in Glaskolben, auch in solchen aus Jenaer Glas, nicht brauchbar, und zwar aus folgendem Grunde: Die Konstante  $k$  wird nach der für bimolekulare Reaktionen geltenden Formel  $k = \frac{1}{t} \cdot \frac{v}{s_{\infty} \cdot n} \ln \frac{s_0 (s_0 - s_{\infty})}{s_0 (s_t - s_{\infty})}$  berechnet.

$t$  Zeit in Min.,  $v$  titriertes Volumen (20.00 ccm),  $n$  Normalität der HCl,  $s_0$  Alkali bei  $t = 0$ ,  $s_t$  bei  $t = t$ ,  $s_{\infty}$  überschüssiges Alkali (Wert der Endverseifung).

Die Bestimmung von  $s_{\infty}$  muß genau sein. In Glasgefäßen erhält man ganz unbrauchbare Werte, die einen Gang mit der Zeitdauer der Verseifung zeigen, und bei Anwendung eines bekannten Überschusses von Alkali um so kleinere Werte geben, je länger die Verseifung dauert. Worauf dies beruht, dem ist nicht näher nachgegangen worden. Statt Glasgefäßen wurden, da

<sup>3)</sup> Die Buchstaben  $c$  und  $t$  bezeichnen die *cis*- bzw. *trans*-Stellung der Wasserstoffatome an den betreffenden Kohlenstoffatomen; hier ist als Ausgangspunkt stets die Stellung des Wasserstoffs am Kohlenstoffatom 9 gewählt worden. Was sich auf derselben Seite des Ringsystems befindet, wie dieses Wasserstoffatom, steht in *cis*-Stellung zu diesem; vergl. Skita, A. 427, 267 [1922].

<sup>4)</sup> Oder umgekehrt; die Skitasche Konfigurations-Bestimmung ist hier nicht mit Sicherheit anwendbar.

Quarzglas wegen seiner Alkali-Löslichkeit auch nicht brauchbar ist, Silber-Kolben verwendet, die mit Cyankalium gereinigt, ausgedämpft und mit gut schließenden Korkstopfen versehen wurden.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate sind, wie Stichproben zeigten, bei denen verschiedene Mitarbeiter zu verschiedenen Zeiten an verschiedenen Präparaten einzelne Messungen vornahmen, zuverlässig.

So wurden folgende Zahlenwerte als Mittel aus mehreren Meßreihen erhalten (Zeiteinheit min.):

Tabelle 2.

Saure Succinate:	k <sub>30</sub>	k <sub>40</sub>	k <sub>60</sub>	q <sup>40/30</sup>	q <sup>60/50</sup>	α <sup>40/30</sup>	α <sup>60/40</sup>
Cyclohexanol . . . . .	0.574	0.991	2.89	10.28	11.09	1.5 × 10 <sup>7</sup>	5.5 × 10 <sup>7</sup>
Isopropylalkohol . . . . .	0.575	0.986	2.815	10.16	10.86	1.2 × 10 <sup>7</sup>	3.8 × 10 <sup>7</sup>
<i>trans</i> -α-63 <sup>0</sup> -Dekalol <sup>5)</sup> . . . . .	0.1328	0.2212	0.650	9.70	11.05	1.3 × 10 <sup>6</sup>	1.2 × 10 <sup>7</sup>
<i>trans</i> -α-49 <sup>0</sup> -Dekalol . . . . .	—	0.01162	0.0382	—	12.30	—	4.5 × 10 <sup>6</sup>
<i>cis</i> -α-93 <sup>0</sup> -Dekalol . . . . .	0.2587	0.452	1.201	10.52	10.13	1.0 × 10 <sup>7</sup>	5.3 × 10 <sup>6</sup>
<i>trans</i> -β-75 <sup>0</sup> -Dekalol . . . . .	0.697	1.220	3.25	10.55	10.15	2.9 × 10 <sup>7</sup>	1.5 × 10 <sup>7</sup>
<i>trans</i> -β-53 <sup>0</sup> -Dekalol . . . . .	0.0820	0.154	0.470	11.90	11.55	3.2 × 10 <sup>7</sup>	1.8 × 10 <sup>7</sup>
<i>cis</i> -β-18 <sup>0</sup> -Dekalol . . . . .	0.3795	0.704	2.113	11.65	11.39	9.6 × 10 <sup>7</sup>	6.3 × 10 <sup>7</sup>
<i>cis</i> -β-105 <sup>0</sup> -Dekalol . . . . .	0.649	1.16	3.207	11.03	10.50	5.9 × 10 <sup>7</sup>	2.5 × 10 <sup>7</sup>
<i>cis</i> -β-Hydrindanol + 5 <sup>0</sup> . . . . .	0.471	0.850	2.349	11.13	10.53	5.0 × 10 <sup>7</sup>	1.9 × 10 <sup>7</sup>
<i>trans</i> -β-Hydrindanol 21 <sup>0</sup> . . . . .	0.631	1.133	3.11	11.04	10.45	5.9 × 10 <sup>6</sup>	2.3 × 10 <sup>7</sup>
<i>cis</i> -β-Oxy-hydrindan 41 <sup>0</sup> . . . . .	0.645	1.172	3.414	11.26	11.08	8.5 × 10 <sup>7</sup>	6.4 × 10 <sup>7</sup>
Saure Phthalate:		k <sub>50</sub>		q <sup>60/50</sup>			α <sup>60/50</sup>
<i>trans</i> -β-75 <sup>0</sup> -Dekalol . . . . .	—	0.0721	0.134	13.21	—	—	6.3 × 10 <sup>7</sup>
<i>cis</i> -β-18 <sup>0</sup> -Dekalol . . . . .	—	0.0418	0.0779	13.32	—	—	4.4 × 10 <sup>7</sup>
<i>cis</i> -α-55 <sup>0</sup> -Dekalol . . . . .	—	0.0114	0.0209	12.90	—	—	6.2 × 10 <sup>6</sup>
<i>cis</i> -α-93 <sup>0</sup> -Dekalol <sup>5)</sup> . . . . .	—	0.0325	0.0635	14.3	—	—	1.6 × 10 <sup>8</sup>
<i>trans</i> -o-Methyl-cyclo-							
hexanol . . . . .	—	0.0189	0.0352	13.34	—	—	2.0 × 10 <sup>7</sup>
<i>cis</i> -o-Methyl-cyclohexanol . . . . .	—	0.00898	0.0199	17.00	—	—	2.9 × 10 <sup>9</sup>

#### Der Geltungsbereich der Arrheniusschen Formel.

Die Prüfung der Arrheniusschen Formel am Beispiel der Bernstein-säure-ester ergibt, daß die Formel nicht streng gilt. Es ist nicht anzunehmen, daß die Abweichungen auf Meßfehler zurückzuführen sind, denn sie sind für fast alle Dekalole und Hydrindanole dieselben: Berechnet man aus den Geschwindigkeitskonstanten bei 30<sup>0</sup>, 40<sup>0</sup> und 60<sup>0</sup> für die Temperatur-Intervalle 40<sup>0</sup>/30<sup>0</sup> und 60<sup>0</sup>/40<sup>0</sup> die Werte von q und α, so ergibt sich eine kleine Abnahme der Aktivierungs-Energie von etwa 0.5 Kcal und ein Abfall der Aktionskonstante auf etwa die Hälfte. Beim *trans*-α-Dekalol, Schmp. 63<sup>0</sup>, das sich dieser Regel nicht fügt, liegt wahrscheinlich ein Meßfehler vor. Bei den anders gebauten, in k, q und α fast genau untereinander übereinstimmenden Alkoholen Cyclohexanol und Isopropylalkohol zeigt sich ein entgegengesetzter Gang: Zunahme der Aktivierungs-Energie und Zunahme der Aktionskonstanten mit steigender Temperatur. Eine Erklärung für die Abweichungen kann bei dem in ganzen noch wenig umfangreichen Material nicht gegeben werden; da die Abweichungen aber innerhalb der Klasse der untersuchten bicyclischen

<sup>5)</sup> Kontrollmessungen erforderlich!

Verbindungen ziemlich konstant sind, ist ein Vergleich der aus einem bestimmten Temperatur-Intervall berechneten Werte der Aktivierungs-Energien und der Aktionskonstanten statthaft.

#### Die Messungs-Ergebnisse.

Im einzelnen ergeben die Messungen folgendes Bild: Die Phthalsäure-ester werden bei 60° etwa 30-mal so langsam verseift wie die Bernsteinsäure-ester. Das liegt — wie auch unter Hinzuziehung der Messungen von Vavon folgt — an den Unterschieden der Aktivierungs-Energie, die bei den Phthalsäure-estern 13,3 Kcal gegen etwa 11 Kcal bei den Bernsteinsäure-estern beträgt; die Aktionskonstanten sind von derselben Größenordnung 10<sup>7</sup>. Ob einige Eigentümlichkeiten, die bei der Verseifung einiger Bernsteinsäure-ester sich finden, auch bei den entsprechenden Phthalsäure-estern wiederkehren, läßt sich noch nicht sagen; es scheint so, als ob einige, aber nicht alle Besonderheiten sich wiederfinden. Es wäre interessant, das Beobachtungsmaterial nach dieser Richtung hin zu erweitern, auch aus folgendem Grunde: Der Rest der Bernsteinsäure kann als kettenförmiges Gebilde viele Formen annehmen, der Rest der Phthalsäure nicht. Wo Besonderheiten durch diesen Formen-Reichtum bedingt sind, werden sie sich bei den Phthalsäure-estern nicht wiederfinden. Nach Vavons Messungen, welche nur die Aktivierungs-Energie angenähert zu berechnen gestatten, sind bei *cis-o*-Stellung von Hydroxyl und Alkyl im Sechsring sowohl bei Bernsteinsäure, als auch bei Phthalsäure-estern die Aktivierungs-Energien besonders hoch, bei *trans*-Stellung normal. Doch gilt dies nicht unumschränkt, wie sich aus dem Verhalten der Bernsteinsäure-ester der Dekalole ergibt.

Die Bernsteinsäure-ester lassen sich wegen ihrer größeren Verseifungsgeschwindigkeit bequemer messen als die Phthalsäure-ester und sind deshalb in größerer Zahl untersucht worden.

Vergleicht man zunächst einfach die Geschwindigkeitskonstanten bei 40°, so liegen viele Werte nahe bei 1. Hierher gehören diejenigen Dekalole und Hydrindanole der  $\beta$ -Reihe, die präparativ am leichtesten zugänglich sind: *trans*- $\beta$ -Dekalol, Schmp. 75°, *cis*- $\beta$ -Dekalol, Schmp. 105°, und die drei diesen beiden Dekalolen in ihrer Konfiguration entsprechenden  $\beta$ -Hydrindanole; auch Cyclohexanol und Isopropylalkohol reihen sich hier an. Etwas niedrig erscheint die Konstante für das *cis*- $\beta$ -Dekalol, Schmp. 18°, fällt aber noch nicht sehr aus dem Rahmen heraus. Deutlich kleinere Konstanten weisen dagegen alle  $\alpha$ -Dekalole auf, und auffallenderweise paßt das *trans*- $\beta$ -Dekalol, Schmp. 53°, der Größe seiner Konstanten nach ganz in die Reihe der  $\alpha$ -Dekalole. Das diesem  $\beta$ -Dekalol in seiner Bildungsweise — katalytische Hydrierung des Ketons in saurer Lösung — entsprechende *trans*- $\alpha$ -Dekalol, Schmp. 49°, hat allerdings eine noch viel kleinere Konstante; sein Bernsteinsäure-ester wird etwa 100-mal langsamer verseift als die Ester der  $\beta$ -Alkohole und des Cyclohexanols. Es ist der typisch „sterisch behinderte“ Alkohol.

Die geringe Verseifungsgeschwindigkeit bei den  $\alpha$ -Dekalolen ist, wie die Zerlegung der Geschwindigkeitskonstanten in die Faktoren  $q$  und  $\alpha$  zeigt, zunächst einmal auf die Aktionskonstante zurückzuführen; diese ist durchweg kleiner als bei den  $\beta$ -Dekalolen und  $\beta$ -Hydrindanolen. Dies steht in Übereinstimmung mit der modellmäßigen Vorstellung, nach der der in Nachbarschaft des Hydroxyls der  $\alpha$ -Dekalole befindliche Ring die Zugangsmöglichkeiten zur reaktionsfähigen Gruppe vermindert; der „empfindliche Bezirk“



ist kleiner. Von den  $\beta$ -Dekalolen besitzen *cis*- $\beta$ -Dekalol, Schmp. 18<sup>0</sup>, und *cis*-Oxy-hydrindan, Schmp. 41<sup>0</sup>, besonders hohe Aktionskonstanten; hier ist am Modell freilich nicht einzusehen, weshalb die Hydroxyle besonders frei liegen sollen.

Die abnorm geringe Verseifungsgeschwindigkeit beim *trans*- $\alpha$ -Dekalol, Schmp. 49<sup>0</sup>, ist weiter dadurch bedingt, daß mit einer kleinen Aktionskonstanten eine große Aktivierungs-Energie verbunden ist; es unterstützen sich hier die Einflüsse beider Faktoren, wie bei der Verseifung der Ester tertiärer Alkohole<sup>6)</sup>. Da das *trans*- $\alpha$ -Dekalol, Schmp. 49<sup>0</sup>, Hydroxyl und zweiten Ring in Nachbarschaft, in *cis*-Stellung, enthält, ist am Modell eine starke sterische Hinderung vorauszusehen, und es liegt die Vorstellung nahe, daß bei ihm nicht einfach nur die Zugangsmöglichkeit zum Hydroxyl verringert ist, sondern daß außerdem der in Nachbarstellung befindliche Ring beiseite gedrängt werden muß, damit Reaktion eintreten kann; zur gleichen Vorstellung wird man auch auf Grund der Vavonschen Versuche bei den einfachen *cis*-*o*-alkylierten Cyclohexanolen geführt. Doch ist diese Vorstellung, welche gleichzeitig eine Erklärung für die hohe Aktivierungs-Energie geben würde, so einleuchtend sie erscheint, zum mindesten nicht allgemein anwendbar, und zwar aus zweierlei Gründen:

1) Es kommen nämlich auch hohe Aktivierungs-Energien — wenn auch nicht so extrem hohe wie beim *trans*- $\alpha$ -Dekalol, Schmp. 49<sup>0</sup> — vor, wenn das Modell keine sterische Hinderung erkennen läßt, nämlich beim *trans*- $\beta$ -Dekalol, Schmp. 53<sup>0</sup>, das dem  $\alpha$ -, Schmp. 49<sup>0</sup>, in seinen Bildungsbedingungen — katalytische Hydrierung des Ketons saurer Lösung — entspricht, und beim *cis*- $\beta$ -Dekalol, Schmp. 18<sup>0</sup>. Es war schon erwähnt worden, daß das *trans*- $\beta$ -Dekalol, Schmp. 53<sup>0</sup>, eine besonders kleine Geschwindigkeitskonstante hat, die sogar kleiner ist als die des *trans*- $\alpha$ -Dekalols, Schmp. 63<sup>0</sup>, und des *cis*- $\alpha$ -Dekalols, Schmp. 93<sup>0</sup>. Dies beruht ausschließlich auf einer hohen Aktivierungs-Energie; die Aktionskonstante ist gleich der des sich normal verhaltenden Stereoisomeren *trans*- $\beta$ -, Schmp. 75<sup>0</sup>. Auch beim *cis*- $\beta$ -Dekalol, Schmp. 18<sup>0</sup>, wird eine hohe Aktivierungs-Energie beobachtet, nur wird deren Einfluß durch die hohe Aktionskonstante nahezu kompensiert. So kommt es, daß das *trans*- $\beta$ -Dekalol, Schmp. 53<sup>0</sup>, „sterisch behindert“ erscheint, das *cis*- $\beta$ -, Schmp. 18<sup>0</sup>, nicht. Eine Erklärung für die Höhe der Aktivierungs-Energie läßt sich in beiden Fällen aus dem Modell nicht herleiten und vorläufig auch sonst auf keine plausible Weise geben.

2) Die gleiche räumliche *cis*-Nachbarstellung zwischen Hydroxyl und Ring, wie sie beim *trans*- $\alpha$ -Dekalol, Schmp. 49<sup>0</sup>, vorliegt, ist auch beim *cis*-Dekalol, Schmp. 93<sup>0</sup>, anzunehmen, das bei katalytischer Hydrierung des *cis*- $\alpha$ -Dekalons erhalten wird. Der Bernsteinsäure-ester dieses *cis*- $\alpha$ -Dekalols, Schmp. 93<sup>0</sup>, erweist sich aber nun in keiner Weise als besonders sterisch behindert; nur seine Aktionskonstante ist klein — ein wenig größer als die des *trans*- $\alpha$ -, Schmp. 49<sup>0</sup> —, aber seine Aktivierungs-Energie ist nicht erhöht, gehört im Gegenteil zu den kleinsten, die zur Beobachtung gelangt sind. Das Modell des *cis*- $\alpha$ -Dekalols, Schmp. 93<sup>0</sup>, zeigt freilich eine größere Beweglichkeit als das des *trans*- $\alpha$ -, Schmp. 49<sup>0</sup>, und es gibt Formen, in denen das Hydroxyl freier steht als in dem starrerem Modell des *trans*- $\alpha$ -, Schmp. 49<sup>0</sup>,

<sup>6)</sup> W. Hückel, B. 61, 1521 [1928], berechnet nach den Messungen von Olsson, Ztschr. physikal. Chem. 133, 233 [1928].

aber es ist nicht recht einzusehen, weshalb dann nicht doch wenigstens eine geringe Erhöhung der Aktivierungs-Energie wie bei *o*-substituierten Cyclohexanolen herauskommt. Leider ist bisher ein Vergleich der Bernsteinsäure-ester des *cis*- $\alpha$ -Dekalols, Schmp. 93<sup>0</sup>, und des *cis*- $\alpha$ -Dekalols, Schmp. 55<sup>0</sup>, noch nicht möglich gewesen, weil die Arbeit vorzeitig abgebrochen werden mußte. Wohl aber sind die Verseifungsgeschwindigkeiten der entsprechenden Phthalsäure-ester gemessen; wenn auch die Messungen noch durch Kontrollbestimmungen zu ergänzen sind, so ergibt sich doch folgende auffallende Tatsache:

Der Ester des *cis*- $\alpha$ -Dekalols, Schmp. 93<sup>0</sup>, wird etwa 3-mal so rasch verseift wie der Ester des *cis*- $\alpha$ -Dekalols, Schmp. 55<sup>0</sup>. Die Aktivierungs-Energie ist aber im ersten Falle größer, und die große Geschwindigkeit ist auf eine ungewöhnlich hohe Aktionskonstante zurückzuführen, wie sie übrigens auch beim *cis*-*o*-Methyl-cyclohexanol-phthalat beobachtet wird. Der Ester des *cis*- $\alpha$ -Dekalols, Schmp. 55<sup>0</sup>, verhält sich dagegen ganz normal. Die Aktivierungs-Energie ist ungefähr gleich der der übrigen Phthalsäure-ester (rund 13 kcal), und die Aktionskonstante um rund eine Zehnerpotenz kleiner als die der Phthalate der  $\beta$ -Reihe, wie für ein  $\alpha$ -Dekalol zu erwarten ist.

Zweifellos spielen beim *cis*- $\alpha$ -Dekalol, Schmp. 93<sup>0</sup>, Faktoren hinein, die sich vorläufig unserer Kenntnis entziehen und durch modellmäßige Vorstellungen wohl nicht erfassbar sein werden. Auf jeden Fall wird es interessant sein, gerade solchen eigenartigen Ausnahmen, wie sie beim *cis*- $\alpha$ -Dekalol, Schmp. 93<sup>0</sup>, und *trans*- $\beta$ -Dekalol, Schmp. 53<sup>0</sup>, vorliegen, weiter nachzugehen und so hinter neue Geheimnisse der Zusammenhänge zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Molekülbau zu kommen. Dazu ist eine systematische Erweiterung des Versuchsmaterials erforderlich.

Eigentümlicherweise finden sich die gleichen Besonderheiten wie bei der Ester-Verseifung auch bei der Assoziation der Alkohole, wie sie sich aus den Molekulargewichts-Bestimmungen in Cyclohexan und Benzol ergibt, wieder. Die  $\alpha$ -Dekalole haben ein kleineres Molekulargewicht als die entsprechend gebauten  $\beta$ -Dekalole bei gleicher Konzentration. Die sterisch behindert erscheinenden Alkohole *trans*- $\beta$ -, Schmp. 53<sup>0</sup>, und *trans*- $\alpha$ -, Schmp. 49<sup>0</sup>, haben ein kleineres Molekulargewicht als die nicht behinderten Isomeren vom Schmp. 75<sup>0</sup> und 63<sup>0</sup>; das Isomeren-Paar *cis*- $\alpha$ -, Schmp. 93<sup>0</sup>, und *cis*- $\alpha$ -, Schmp. 55<sup>0</sup>, erscheint hier mit nicht nennenswert verschiedenen Werten.

Diese Beobachtungen zeigen, daß das Problem der „sterischen Hinderung“ nicht in dem Sonderfall einer bestimmten chemischen Reaktion erschöpft ist, sondern auch noch nach andern Richtungen hin verfolgt werden kann.

An der Durchführung der experimentellen Arbeiten haben sich in unermüdlicher Geduld und zäher Ausdauer, mit experimentellem Geschick und großer Selbständigkeit meine Mitarbeiter Dr. H. Havekoss<sup>7)</sup>, Dr. K. Kumatat<sup>8)</sup> und Dr. D. Ullmann beteiligt. Ihnen allen, sowie der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche die Durchführung der Arbeiten durch Gewährung von apparativen Hilfsmitteln und eines Stipendiums (an Hrn. Dr. Ullmann) ermöglichte, sei hiermit der herzlichste Dank ausgesprochen.

<sup>7)</sup> Dissertat., Freiburg i. Br. 1929.

<sup>8)</sup> Dissertat., Greifswald 1932. In diesen beiden Dissertationen findet sich ein großer Teil des experimentellen Materials, insbesondere an Einzelmessungen, niedergelegt.