

ratur und fanden hier dieselbe Temperatur-Abhängigkeit wie bei den Stärke- und Cellulose-nitraten.

Tabelle 3.

Viscositäts-Messungen an Lichenin-nitraten in Butylacetat bei verschiedenen Temperaturen.

Substanzen	Nitrierdauer bei 0° in Stdn.	c%	$\eta_{sp}(1.4\%)$			Temperatur-Abhängigkeit $\eta_{sp}(1.4\%)$ 60° $\eta_{sp}(1.4\%)$ 20°
			20°	60° *)	20° **)	
Lichenin rein						
Präparat Nr.	6	0.256	0.68	0.52	0.67	0.77
3 d. Tab. 1		0.342	0.67	0.57	0.67	0.85
Lichenin rein	6	0.365	0.53	0.42	0.54	0.79
Präparat Nr.		0.548	0.54	0.42	0.54	0.78
4 d. Tab. 1	12	0.411	0.52	0.44	0.51	0.85
		0.822	0.56	0.45	0.56	0.80

*) Erhitzungsdauer bei 60°, 1/3 Stde.

***) Nach dem Abkühlen.

Da sich das Lichenin durch Nitrieren nicht in polymer-analoge Derivate überführen ließ, soll weiter versucht werden, solche Derivate durch Acetylieren mit Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Pyridin zu erhalten, um so, wie bei der Stärke, einen weiteren Einblick in den makro-molekularen Aufbau des Lichenins zu erhalten.

157. Karl Lauer und Ryohei Oda: Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen, V. Mittel.¹⁾: Der Zustand des Benzol-Moleküls in Lösung.

[Aus d. Institut für techn. Chemie d. Kaiserl. Japan. Universität in Kyoto.]

(Eingegangen am 9. März 1936.)

In einer früheren Arbeit war zur Aufstellung einer Theorie der Direktions-Wirkung gesagt worden: Die Ursache für das Versagen der Theorie ist, daß sie die Grundlage der Theorie, (nämlich) die statischen Verhältnisse des Moleküls, auch auf die Dynamik der Reaktions-Abläufe anzuwenden sucht²⁾. Dieser Satz schließt alles in sich, was über die Versuche zur Aufstellung derartigen Theorien und zur Formulierung aromatischer Kohlenwasserstoffe zu sagen ist. Wenn wir dennoch neuerlich versuchen wollen, Klarheit in die Verhältnisse zu bringen, so deshalb, weil nur von den Kohlenwasserstoffen her ein Verständnis der Substitution, der Direktions-Wirkung von Substituenten und vor allem wohl auch der eigentlichen Reaktions-Abläufe zu erwarten ist.

¹⁾ IV. Mittel.: B. 69, 146 [1936].

²⁾ K. Lauer, Journ. prakt. Chem. [2] 142, 249 [1935].

Die allgemeine Symmetrie des Benzol-Moleküls, die Gleichartigkeit und Gleichwertigkeit der einzelnen Kohlenstoffatome des Ringes, kann als endgültig festgelegt gelten, nachdem durch die quanten-theoretische Behandlung des Moleküls durch E. Hückel³⁾ und mit Hilfe der Hypothese von dem besonderen Zustand der sechs überzähligen Elektronen die aus der Kekulé'schen Benzol-Formel sich ergebenden Schwierigkeiten überwunden sind.

Immerhin bleibt als auffallende Erscheinung, daß bei diesem ausgeglichenen, aromatischen Zustand, der dem gesättigten Zustand näher steht als dem ungesättigten, oder gar dem Zustand der Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen, die Polarisierbarkeit des Benzol-Moleküls auffallend groß ist. In einer kürzlich mitgeteilten Arbeit⁴⁾ über den Einfluß des Benzols als Lösungsmittel auf das Absorptionsspektrum gelöster Kohlenwasserstoffe trat uns diese Erscheinung wieder gegenüber.

Für die besondere Stellung der sechs überzähligen Valenz-Elektronen im aromatischen Zustand müssen wohl in erster Linie räumliche Ursachen vorliegen, die sich dann im besonderen energetischen Zustand des Moleküls bemerkbar machen. Darüber Näheres auszusagen, ist vorläufig nicht möglich.

Wir hatten bereits früher beobachtet, daß die Verschiebungen, die das Spektrum gelöster Kohlenwasserstoffe durch Wirkungen des Lösungsmittels erleidet, in Zusammenhang zu stehen scheinen mit der Reaktions-Geschwindigkeit in diesen Lösungsmitteln. Wir haben daher vor allem sehr sorgfältig das Spektrum des Benzols in mehreren Lösungsmitteln aufgenommen. Hierbei kamen uns die vorzüglichen Untersuchungen von V. Henri⁵⁾ sehr zu statten. Henri hat mit seinen Mitarbeitern das Spektrum des Benzols in zahlreichen Lösungsmitteln verglichen, so daß wir uns darauf beschränken konnten, Messungen in Essigsäure, Cyclohexan, Cyclohexen und Tetramethyl-äthylen auszuführen. Um die Messungen Henris verwenden zu können, haben wir auch noch das Spektrum des Benzols in Hexan aufgenommen und dazu benützt, die Meßpunkte der Henrichen Messungen festzulegen. In Tafel 1 sind unsere Messungen und die Messungen Henris zusammengefaßt. Die Extinktion der einzelnen Banden bleibt innerhalb der Fehlergrenzen in den verschiedenen Lösungsmitteln scheinbar unverändert. Zur Banden-Verschiebung sei auf Tafel 2 verwiesen.

Bemerkenswert sind an den Verschiebungen nun die folgenden, allgemeinen Tatsachen: 1) Alle Banden des Benzol-Spektrums sind in allen benützten Lösungsmitteln nach längeren Wellen hin verschoben. 2) Der permanente Dipol des Lösungsmittels bzw. die DEK. scheint nicht in Beziehung zu stehen zur Verschiebung. 3) Die stärkste Gesamt-Verschiebung aller Banden ist in Tetrachlorkohlenstoff zu beobachten.

G. Scheibe⁶⁾ hat in seinen Arbeiten über die Verschiebung von Absorptionsbanden Hydratation bzw. Solvatation als Ursache der Erscheinung angenommen. Nach unseren genauen Messungen können wir uns dieser Anschauung nicht anschließen bzw. muß der Begriff der Solvatation wesentlich erweitert werden. Unter „Solvatation“ versteht man allgemein die Wirkung

³⁾ Ztschr. Physik **70**, 204 [1931].

⁴⁾ B. **69**, 130 [1936].

⁵⁾ Journ. Phys. Radium [6] **3**, 181 [1922].

⁶⁾ B. **60**, 1406 [1927].

Tafel 1: Lage der Banden-Maxima des Benzol-Spektrums in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Å 1. Bd.	ν^1	ν^2	ν^3	ν^4	ν^5	ν^6	ν^7	ν^8
Dampf	2667	37494	38624	39548	40469	41392	42310	43022	43952
Wasser	2674	37397	38551	39448	40371	41220	42158	42937	---
CH ₃ .OH	2682	37286	38388	39342	40258	41152	42105	42863	---
C ₂ H ₅ .OH	2684	37258	38380	39300	40241	41093	42070	42827	---
Äther	2686	37230	38358	39277	40209	41068	---	---	---
Hexan	2686	37230	38358	39262	40209	41068	42052	42753	43668
Cyclohexan	2688	37211	38353	39262	40195	41067	42045	---	---
Essigsäure	2689	37188	38339	39250	40184	41062	---	---	---
Tetramethyl- äthylen	2689	37188	38334	39238	40179	41062	---	---	---
Cyclohexen	2690	37170	38313	39215	40153	41057	---	---	---
flüssig	2691	37161	38300	39185	40128	41051	41946	42735	43630
CCl ₄	2686	37230	38197	39093	40032	41000	---	---	---

Tafel 2: Banden-Verschiebungen der Benzol-Banden gegen die Dampf-Banden.

Lösungsmittel	1. Bande		Durchschnitt der 8 Banden:	
	Å	ν	Å	ν
Wasser	7	97	7	112
CH ₃ .OH	15	208	13	203
C ₂ H ₅ .OH	17	236	15	232
Äther	19	264	18	277
Hexan	19	264	17	277
Cyclohexan	21	283	19	284
Essigsäure	22	306	20	301
Tetramethyl-äthylen	22	306	20.5	305
Cyclohexen	23	324	22	324
flüssig	24	333	22.5	334
CCl ₄	19	264	25.6	395

eines Lösungsmittels auf gelöste Moleküle in dem Sinne, daß infolge von elektrischen Feldwirkungen (Rest-affinitäten) Komplexe von der Art der Molekülverbindungen entstehen, wobei beide Molekülarten ihren Zustand verändern. In unserem Falle wäre demnach anzunehmen, daß diese Feldwirkungen mit dem Grade der Verschiebung ansteigen. In Tafel 2 wurden die Lösungsmittel in der Reihenfolge ihrer verschiebenden Wirkung geordnet. Es ist nun durchaus unverständlich, weshalb das gesättigte, unpolare, kaum polarisierbare Hexan eine stärker solvatisierende Kraft entwickeln soll als die Alkohole und das Wasser. Es ist weiterhin bemerkenswert, daß die Wirkung des Wassers bzw. der Alkohole sich umgekehrt verhält wie ihre sonst bekannte, solvatisierende Wirkung. Die Stellung des Tetrachlorkohlenstoffs wird überhaupt unverständlich.

Unsere Überlegungen führten zu folgenden Ergebnissen: Das Spektrum des Dampfes kann dem weitgehend unbeeinflussten Molekül des Benzols zugeschrieben werden. Bei unseren Messungen am Anthracen-Spektrum haben wir die Beobachtung gemacht, daß im Molekül des Lösungsmittels anwesende Doppelbindungen eine deutliche, verschiebende Wirkung zeigen, die sich im Krystall-Spektrum noch weiter erhöht. Auch beim Spektrum des Benzols finden sich diese Erscheinungen wieder. Es liegt daher nahe, anzu-

nehmen, daß also auch hier „Solvatation“ vorliegt, was aber beim flüssigen Benzol nichts anderes bedeutet, als daß es assoziiert ist. Diese Assoziation, die nicht zur Ausbildung von Doppelmolekülen führt oder führen muß, sondern in einer Schwarm-Bildung besteht, nehmen wir als Ursache der Banden-Verschiebung an, in Verbindung mit Solvatation.

G. Briegleb⁷⁾ hat aus Messungen der molaren Kerr-Konstanten bereits auf das Vorhandensein derartiger Assoziate geschlossen. Diese sind als gerichtete Molekül-Schwärme aufzufassen, in denen beispielsweise das Benzol-Molekül in der Achse seiner stärksten Polarisierbarkeit ausgerichtet ist.

Mit Hilfe dieser Vorstellung sind nun die Verschiebungen der Lösungsbanden des Benzols ohne Schwierigkeit verständlich, wenn man die folgenden beiden Tatsachen beachtet: 1) Das Benzol-Molekül hat auf Grund seiner großen Anisotropie der Polarisierbarkeit die Neigung, sich zu Assoziaten, gerichteten Molekül-Schwärmen, zusammenzuschließen. Hierbei verändert sich das um das Molekül befindliche Feld durch Deformation, während gleichzeitig räumliche Wirkungen auftreten werden. Die Deformation verursacht eine Energie-Änderung, die sich einmal in den Elektronen-Sprüngen, also dem Absorptionsspektrum, durch Banden-Verschiebung äußert, außerdem Änderungen der Aktivierungs-Wärme bei Reaktionen erwarten läßt. Die räumliche Wirkung wird sich bei Reaktionen hauptsächlich in Änderungen der Aktionskonstanten auswirken. In jedem Falle wird die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Assoziation fallen. 2) Dipol-Moleküle und dipol-lose Moleküle, die Doppelbindungen enthalten, zeigen die Neigung zur Assoziation ganz allgemein, wobei diese Neigung einmal mit steigender Größe des Dipol-Momentes (DEK.) und dann auch mit steigender Anisotropie der Polarisierbarkeit des Moleküls bzw. mit der Größe der Teil-Momente zunimmt.

Das Gas-Spektrum stellt demnach das eigentliche Spektrum des Benzol-Moleküls dar. In Wasser oder den aliphatischen Alkoholen gelöst, assoziiert sich das Benzol teilweise, und zwar um so stärker, je geringer die Assoziation des Lösungsmittels selbst ist. Ist das Lösungsmittel, wie das Wasser, sehr weitgehend assoziiert und dazu das Molekül klein, dann befinden sich zwischen den einzelnen Benzol-Molekülen relativ große, kugelige Assoziate des Lösungsmittels, die eine starke Assoziation der Benzol-Moleküle verhindern bzw. erschweren. Mit der Vergrößerung des Moleküls beim Methyl- und Äthylalkohol nimmt die Assoziation des Lösungsmittels ab, da nun das Assoziations-Zentrum, die Hydroxylgruppe, durch Alkyl abgeschirmt ist, so daß sich in der Hauptsache langgestreckte Assoziate aus zwei Lösungsmittel-Molekülen ausbilden werden. Hierdurch wird die Ausrichtung der Benzol-Moleküle erleichtert, so daß die Assoziation zunehmen wird, wobei noch hinzukommt, daß auch die Alkohol-Assoziate die Neigung zur Ausrichtung haben werden. Die direkte Wirkung der Dipole auf das Benzol-Molekül ist dabei nicht bemerkbar, vor allem wohl, weil die Lösungsmittel-Moleküle in erster Linie aufeinander selbst einwirken.

In dipol-losen, schwer polarisierbaren oder nicht polarisierbaren Lösungsmitteln, wie in Hexan oder Cyclohexan, ist reine Assoziation der Benzol-Moleküle anzunehmen, wobei bemerkenswert ist, daß die Assoziation in Cyclohexan etwas stärker ist als in Hexan. Wir glauben, daß die dem Benzol-

⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 16, 249 [1932].

Molekül ähnliche Form des Cyclohexan-Moleküls die Schwarm-Bildung erleichtert.

Die nun in der Reihe folgenden Lösungsmittel Essigsäure, Tetramethyl-äthylen und Cyclohexan enthalten im Molekül je eine Doppelbindung. Die Doppelbindung der Essigsäure gehört einem Dipol an, ist demnach sicherlich stark assoziiert. Daher ist die Wirkung der Doppelbindung auf das Benzol-Molekül klein, aber dennoch deutlich erkennbar. Das Tetramethyl-äthylen wirkt bereits kräftiger mit seiner Doppelbindung und noch stärker das Cyclohexan, die beide weit geringere Eigen-assoziations zeigen werden. Wir erkennen also auch hier wieder die der Schwarm-Bildung günstige Wirkung der Molekül-Form. Die gegenüber den gesättigten Kohlenwasserstoffen beobachtete größere Wirkung auf das Benzol-Spektrum beruht darauf, daß nicht nur reine Benzol-Assoziate, sondern durch die Doppelbindung des Lösungsmittels bewirkte Benzol-Lösungsmittel-Assoziate vorhanden sind.

Im flüssigen Benzol ist die Assoziation noch weiter fortgeschritten, am stärksten aber in Tetrachlorkohlenstoff. Da aber nicht angenommen werden kann, daß die Benzol-Moleküle miteinander in so hohem Maße assoziiert sind, glauben wir, daß das Tetrachlorkohlenstoff-Molekül sich infolge seines großen Teil-Momentes selbst an die Benzol-Moleküle anlagert und demnach Assoziate Benzol-Tetrachlorkohlenstoff vorliegen, die für die starke Bandenverschiebung verantwortlich sind. Es tritt aber Bandenverschiebung immer dann ein, wenn sich gerichtete Molekül-Schwärme ausbilden können, gleichgültig, ob diese aus gleichen oder ungleichen Molekül-Arten gebildet sind. Diese Verschiebung erfolgt immer nach längeren Wellen hin.

Hier sei ausdrücklich betont, daß die entwickelten Anschauungen nur für gelöste Moleküle gelten, die keinen permanenten Dipol tragen.

Aus dem Gesagten ergeben sich für das Lösungsmittel demnach drei Wirkungen, die sich in Bandenverschiebungen des Gelösten ausdrücken: 1) Verhinderung der Assoziation der gelösten Moleküle durch Ausbildung eigener, großräumiger Assoziate. 2) Verhinderung der Assoziation durch die eigene Molekül-Form. 3) Assoziation der Lösungsmittel-Moleküle mit den gelösten Molekülen. Gesättigte Dipol-Moleküle, wie Wasser, Alkohole, Äther usw., gehören zur Gruppe 1, die gesättigten dipol-losen Moleküle Hexan und Cyclohexan zu Gruppe 2. Beim Eisessig sind alle drei Wirkungen nebeneinander anzunehmen, Tetramethyl-äthylen und Cyclohexan gehören zu Gruppe 2 und 3, ebenso das flüssige Benzol. Der einzige reine Vertreter der Gruppe 3 ist der Tetrachlorkohlenstoff.

So befriedigend die Erklärung der gefundenen Erscheinungen mit Hilfe unserer Vorstellungen gelingt, versuchten wir dennoch, den Nachweis von Assoziaten mittels anderer Arbeitsgänge. Alle Versuche, durch Molekulargewichts-Bestimmungen solche nachzuweisen, mißlangen.

Die Bromierung des Benzols.

Durch reaktions-kinetische Messungen wollten wir die aus den spektralen Verschiebungen sich ergebenden Folgerungen bestätigen. Wir haben die Bromierung des Benzols gewählt, da die anderen Substitutions-Reaktionen erhebliche versuchs-technische Schwierigkeiten bereiten.

Die Versuche führten nach anfänglichen Schwierigkeiten schließlich zu brauchbaren und genau reproduzierbaren Reaktionsgeschwindigkeits-Kon-

stanten, die in Tafel 3 zusammengestellt sind. Es wurde zunächst in Hexan als Lösungsmittel gearbeitet.

Tafel 3: Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten der Bromierung in *n*-Hexan, $K \times 10^5$.

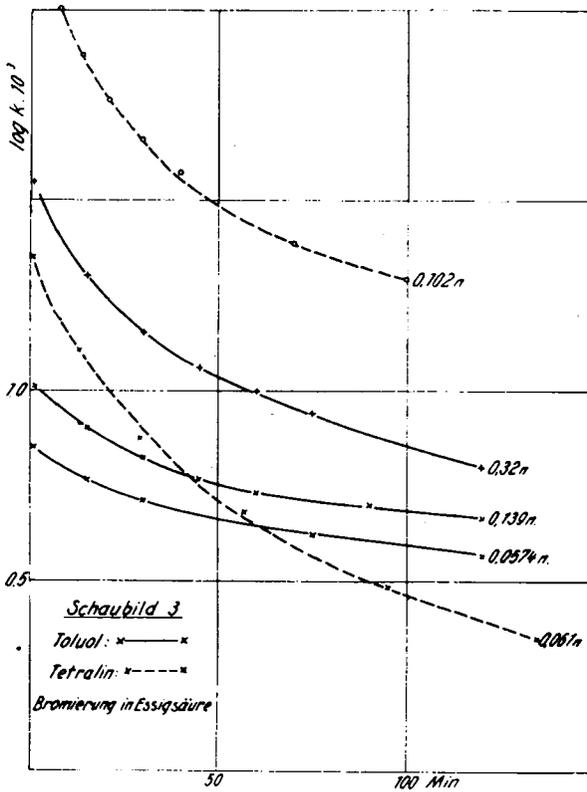
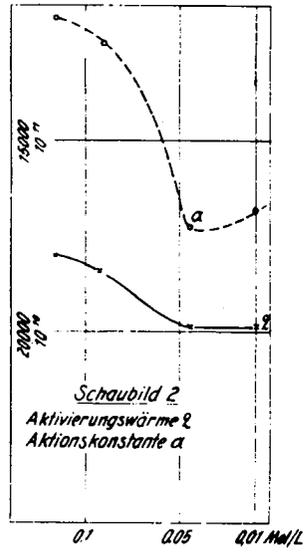
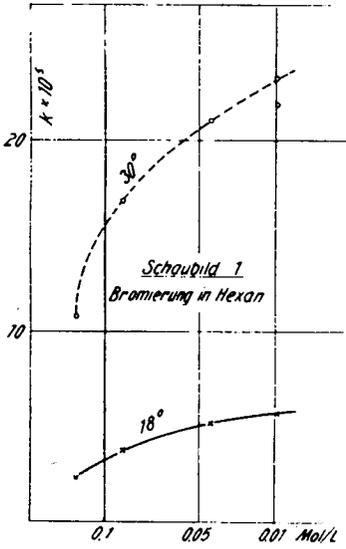
Konzentrat. Mol/l	291°	298°	303°
0.00898	5.89	13.10	23.2
0.04440	5.33	—	21.0
0.04520	5.14	—	20.2
0.09100	3.86	8.75	16.8
0.11600	2.40	—	10.7

Vor allem fällt an diesen Werten die Konzentrations-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit auf. Dies könnte bereits als Bestätigung der aus den spektralen Verschiebungen abgeleiteten Assoziation gewertet werden, da die Geschwindigkeit mit steigender Konzentration abnimmt. Es besteht aber noch die Möglichkeit, daß das Brom durch Assoziation für die Konzentrations-Abhängigkeit verantwortlich ist, zumal man für das Brom-Molekül eher geneigt sein wird, Assoziation anzunehmen als für das Benzol-Molekül. Da ein Nachweis von Assoziaten bzw. gerichteten Molekül-Schwärmen durch Molekulargewichts-Bestimmungen nicht zu führen war, war es nötig, einen strengen Beweis für die Ursachen der Konzentrations-Abhängigkeit zu führen.

In der Reaktions-Flüssigkeit müssen demnach Brom-Assoziate oder Benzol-Assoziate angenommen werden, schließlich können auch beide Moleküle als Assoziate vorliegen. Da sich die Konzentration beider Partner stets gleichmäßig ändert, ist auf direktem Wege ein Beweis für die eine oder andere Möglichkeit nicht führbar. Wenn es aber möglich war, eine Bromierungs-Reaktion so zu führen, daß sich der Sinn der Konzentrations-Abhängigkeit umkehrte, also mit steigender Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit zunahm, dann war diese Tatsache ein strenger Beweis, daß nicht der Zustand der Brom-Moleküle, sondern der des organischen Reaktions-Partners für die Konzentrations-Abhängigkeit verantwortlich sein mußte.

Wir haben eine große Zahl von Versuchen ausgeführt, über die in einer folgenden Arbeit berichtet werden soll. Hierbei gelang es uns nun tatsächlich, bei der Bromierung des Toluols und des Tetrahydro-naphthalins einwandfrei festzustellen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration zunimmt (Schaubild 3). Für unsere Überlegungen hier genügt diese allgemeine Feststellung, ohne daß wir auf die Ursache dieser Erscheinung näher eingehen. Wir haben damit aber auch mit rein organisch-chemischen Mitteln bewiesen, daß in Hexan-Lösungen des Benzols das Benzol nicht molekular-dispers gelöst ist, sondern in Form von gerichteten Molekül-Schwärmen, in denen zwischen den Einzelmolekülen van der Waalssche Kräfte wirksam sind und in denen die Benzol-Moleküle wahrscheinlich mit der Achse der größten Polarisierbarkeit parallel gelagert sind.

Aus dieser Feststellung ergeben sich sofort weitere Fragen. Ist diese Schwarm-Bildung verbunden mit meßbaren Energie-Änderungen am Benzol-Molekül oder ist sie lediglich auf räumliche Aneinanderlagerung beschränkt? Die zweite Möglichkeit ist von vornherein wenig wahrscheinlich, da sich sonst die Banden-Verschiebungen der Spektren nicht leicht verstehen lassen.



In Tafel 4 haben wir die aus den Geschwindigkeitskonstanten berechneten Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten zusammengestellt. Man erkennt, daß die Assoziation mit merklichen Energie-Änderungen verbunden sein muß; man erkennt aber auch weiterhin, daß der Bromierung eine Anlagerung vorausgehen muß, da sonst die Assoziationswärme nicht in die Kennwerte der Reaktion eingehen dürfte. Wir haben also den von uns bereits früher beigebrachten Beweisen für eine Addition vor der Substitution⁶⁾ einen neuen Beweis angefügt, wobei aber über die Formulierung dieser Additionsprodukte noch keine genaue Aussage gemacht werden kann. Wir glauben nicht, daß die Addition an einer Doppelbindung so erfolgt, daß die Doppelbindung verschwindet, hingegen müssen wir annehmen, daß infolge von Feldwirkungen an Doppelbindungen und Dipolen Molekül-Assoziate entstehen, aus denen dann in Auswahl-Reaktionen die beständigsten Formen hervorgehen.

Die Energie-Änderung bei der Ausbildung der Molekül-Schwärme, die Assoziationswärme, ist beim Benzol negativ, muß aber nicht unter allen Umständen negativ sein, wie später gezeigt werden soll.

Tafel 4: Aktivierungswärmen q in cal und Aktionskonstanten α der Benzol-Bromierung in Essigsäure.

Konzentrat. Mol/l	q	$\alpha \times 10^{-10}$
0.00898	20150	6.3
0.04440	20150	5.5
0.04520	20100	5.3
0.09100	21600	50.0
0.11600	22000	63.0

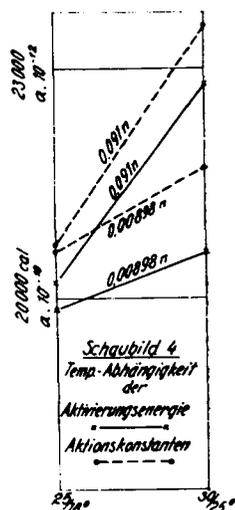
Besser erkennt man die Zusammenhänge aus den Schaubildern 1 und 2, in denen die Geschwindigkeit, bzw. die Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten in Abhängigkeit von der Konzentration wiedergegeben sind. Je konzentrierter die Lösung ist, desto höher ist die Aktivierungswärme, da die Bromierung sowohl mit dem assoziierten als auch mit dem nicht-assoziierten Benzol-Molekül vor sich geht. Unter einer Konzentration von etwa 0.04 an werden die Unterschiede in den Aktivierungswärmen so klein, daß sie innerhalb der Meßgenauigkeit fallen. Daß auch dort noch nicht alle Assoziate verschwunden sind, sieht man am Ansteigen der Aktionskonstante. Bei konzentrierten Lösungen steigt sowohl die Aktivierungswärme als auch die Aktionskonstante mit der Konzentration an.

Aus diesen Tatsachen ergeben sich für den Reaktionsverlauf folgende Tatsachen: 1) Die Bromierung erfolgt sowohl am assoziierten als auch am nicht-assoziierten Benzol-Molekül. 2) Die Ursache für das scheinbare Konstantwerden der Aktivierungswärme in stark verdünnten Lösungen ist durch die kleine Assoziationswärme bedingt. 3) Die Ursache für den raschen Verlauf beim weiteren Verdünnen ist das durch die ansteigende Aktionskonstante erkennbare Anwachsen der Anzahl nicht-assoziiertes Moleküle. 4) Der Grund für das Ansteigen der Aktionskonstante in konzentrierten Lösungen ist das Anwachsen der Molekülgröße durch Assoziation, bzw. die dadurch bedingte Vergrößerung der empfindlichen Bezirke.

⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 144, 188 [1936]; B. 69, 144 [1936].

In unserem Falle ist eine nennenswerte Temperatur-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten und der mit ihnen zusammenhängenden Größen zu erwarten, da die Ausbildung der Molekül-Schwärme sehr stark temperatur-abhängig sein wird. In der Tat konnten wir entsprechende Beobachtungen machen, wie ein Blick auf Schaubild 4 zeigt. Erwartungsgemäß ist diese Temperatur-Abhängigkeit in konzentrierten Lösungen, in denen viel Assoziat anwesend ist, größer als in verdünnten Lösungen. Durch diese Erscheinung wird die Genauigkeit der berechneten Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten stark erniedrigt, weshalb man mit möglichst kleinen Temperatur-Intervallen arbeiten muß. Bei unseren Versuchen wird bei einem Temperatur-Unterschied von nur 12° die Temperatur-Abhängigkeit bereits sehr deutlich bemerkbar.

In diesem Zusammenhange verweisen wir auch auf die von W. Hückel⁹⁾ mitgeteilten Beobachtungen über die Temperatur-Abhängigkeit von Aktivierungs-Energien und Aktionskonstanten, für die wir ebenfalls die Ausbildung von Assoziaten annehmen.



In der Tafel 5 sind die aus den Messungen erkenntlichen Schwankungen mit der Temperatur zusammengefaßt.

Tafel 5: Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur.

Konzentrat. Mol/l	25/18°	q	30/25°	25/18°	30/25°
0.00898	19850		20600	4.0×10^{10}	1.3×10^{11}
0.09100	20200		22850	4.7×10^{10}	3.8×10^{12}

Wir beobachten eine Zunahme der Aktivierungswärme und der Aktionskonstanten, wie sie Hückel auch beim Cyclohexanol und Isopropylalkohol, sowie beim *trans*- α -Dekalol findet.

Nachdem die Messungen der Bromierung in Hexan aufschluß-reich ausgefallen waren, haben wir versucht, durch Messungen in anderen Lösungsmitteln weitere Einblicke in den Reaktions-Ablauf und den Zustand des Benzols in Lösungen zu gewinnen. In Tafel 6 haben wir einige unserer zahlreichen Messungen zusammengestellt, die unsere Erwartungen bestätigen.

Tafel 6: Geschwindigkeitskonstanten der Bromierung des Benzols in verschiedenen Lösungsmitteln. $K \times 10^3$ (in Wasser K).

Lösungsmittel	Konzentrat. Mol/l	18°	30°
Essigsäure	0.056	0.615	4.45
Essigsäure	0.180	0.351	2.59
CCl ₄	0.068	1.370	2.19
CCl ₄	0.130	5.380	8.82
Wasser	0.00046	0.235	0.498

⁹⁾ B. 67, (A) 135 [1934].

Noch aufschluß-reicher sind die Angaben der Tafel 7, die die Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten enthält.

Tafel 7: Aktivierungswärmen q in cal und Aktionskonstanten α .

Lösungsmittel	Konzentrat. Mol/l	q	α
CCl ₄	0.0680	6900	1.96
CCl ₄	0.1300	7280	14.83
Wasser	0.00046	11050	4.30×10^7
Hexan	0.0444	20150	5.50×10^{10}
Hexan	0.1160	22000	63.00×10^{10}
Essigsäure ...	0.0560	29150	3.70×10^{16}
Essigsäure ...	0.1800	29600	4.30×10^{16}

Wir haben für die Hexan-Lösung gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit abhängt vom Mengen-Verhältnis assoziierter und nicht-assoziierter Benzol-Moleküle. Mit zunehmender Assoziation nimmt sowohl die Aktivierungswärme, als auch die Aktionskonstante zu. Wir haben weiterhin aus der Verschiebung der Lage der Banden-Maxima des Absorptionsspektrums auf mehr oder weniger starke Assoziation geschlossen.

Die spektrale Verschiebung in der essigsäuren Lösung ist nicht weit entfernt von der in Hexan-Lösungen beobachteten. Dennach sind in beiden Lösungsmitteln angenähert gleich viel assoziierte Benzol-Moleküle anzunehmen. Trotzdem verläuft die Reaktion in Essigsäure wesentlich langsamer. Wir haben in früheren Arbeiten¹⁰⁾ gezeigt, daß auch die Lösungs- bzw. Solvations-Wärmen der Reaktions-Teilnehmer in die Kennwerte der Reaktionen eingehen. Tatsächlich finden wir auch hier wieder diese Übereinstimmung. Die Lösungswärme des Broms in Eisessig beträgt bei den gebrauchten Konzentrationen etwa 5200 cal. Zieht man diesen Betrag von der ermittelten Aktivierungswärme der Bromierung in Eisessig ab, dann bleiben für die eigentliche Bromierung in Eisessig etwa 24000 cal, also etwas mehr, als für die Reaktion in Hexan gefunden wurde, was mit der Tatsache übereinstimmt, daß in Eisessig mehr Assoziat vorhanden ist, als in Hexan.

Die Reaktionsgeschwindigkeits-Messungen in Wasser sind infolge der Nebenreaktion des Broms mit Wasser nicht genau. Sie wurden unter Berücksichtigung der Nebenreaktion berechnet und haben nur allgemein unterrichtenden Wert. Immerhin erkennt man die starke Abnahme der Aktivierungswärme, da in Übereinstimmung mit den spektralen Verschiebungen nur wenig assoziierte Moleküle vorhanden sind.

Sehr bemerkenswert sind die Versuche in Tetrachlorkohlenstoff. Die Aktivierungswärme ist stark zurückgegangen, da praktisch wohl überhaupt keine Benzol-Assoziate vorhanden sind. Die Reaktion verläuft trotzdem nicht rascher als in Hexan, da die Aktionskonstante sehr stark abgenommen hat. Die Benzol-Tetrachlorkohlenstoff-Assoziate scheinen aus einem Benzol-Molekül in der Mitte zu bestehen, um das sich eine Anzahl von Tetrachlorkohlenstoff-Molekülen gruppiert. Die Assoziationswärme dieses Gebildes kann nicht groß sein, daher die niedrige Aktivierungswärme, dagegen ist die räumliche Abschirmung des Benzol-Moleküls sehr groß.

¹⁰⁾ B. 69, 146 [1936].

Aus unseren Untersuchungen ergeben sich bisher die folgenden allgemeinen Erscheinungen bei Reaktions-Abläufen in Lösung: 1) Die Verschiebungen, die das Spektrum dipol-loser Moleküle in verschiedenen Lösungsmitteln erleidet, wird verursacht durch Ausbildung gerichteter Molekül-Schwärme (Assoziate), in denen das Einzel-molekül ein verändertes Affinitätsfeld und veränderte empfindliche Bezirke aufweist. 2) Die bisher untersuchten Reaktionen verlaufen mit assoziierten und nicht-assozierten Molekülen. 3) Die Lösungs-, Solvatations- und Assoziations-Wärmen der Reaktions-Teilnehmer erscheinen in den Kennwerten der Reaktionen wieder, so daß Anlagerungen vor der Substitution anzunehmen sind.

Bezüglich der Arbeitsweise wird auf die III. Mitteilung dieser Reihe⁴⁾ verwiesen.

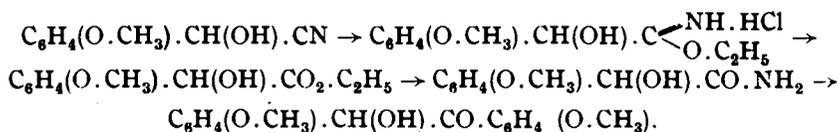
158. Alex. Mc Kenzie und Douglas John Cruickshank Pirie: Stereochemische Untersuchungen in der Anisoin-Gruppe.

[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, Dundee, St. Andrews Universität.]

(Eingegangen am 28. Februar 1936.)

In Fortsetzung der Arbeiten über optisch aktive Acyloine¹⁾ sollen jetzt die optisch-isomeren Anisoine beschrieben werden. Die einzigen optisch aktiven Vertreter der allgemeinen Form R.CH(OH).CO.R' (R und R' sind identische Gruppen), die früher beschrieben worden sind, sind die Benzoin²⁾ und die *o, o'*-Diäthoxy-benzoin³⁾.

Eine vorläufige Untersuchung ergab, daß *racem.* Anisoin auf folgende Weise dargestellt werden kann:



Optisch aktives Anisaldehyd-cyanhydrin ist jedoch gegenwärtig nicht zugänglich⁴⁾. Zur Darstellung der optisch aktiven Anisoine zogen wir daher die *p*-Methoxy-mandelsäure-amide heran, nachdem es sich gezeigt hatte, daß die *racem.* *p*-Methoxy-mandelsäure in *racem.* Anisoin umgewandelt werden kann.

Racem. *p*-Methoxy-mandelsäure wurde in ihre optisch aktiven Formen verwandelt und die entsprechenden Amide zur Überführung in die Anisoine mit Magnesium-anisyl-bromid umgesetzt.

¹⁾ Mc Kenzie u. Wren, Journ. chem. Soc. London **93**, 309 [1908]; Wren, Journ. chem. Soc. London **95**, 1583, 1593 [1909]; Mc Kenzie, Martin u. Rule, Journ. chem. Soc. London **105**, 1583 [1914]; Roger, Helv. chim. Acta **12**, 1060 [1929]; Biochem. Ztschr. **230**, 320 [1931]; Isobel Smith, B. **64**, 427 [1931]; Mc Kenzie u. Kelman, Journ. chem. Soc. London **1934**, 412; Roger u. McGregor, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1546.

²⁾ Mc Kenzie u. Wren; Smith; Hopper u. Wilson, Journ. chem. Soc. London **1928**, 2483; Crawford u. Wilson, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1122.

³⁾ Weißberger u. Dym, A. **502**, 74 [1933].

⁴⁾ vgl. Betti u. van Giffen, Gazz. chim. Ital. **42**, 316 [1912].