

## 62. Karl Lauer und Haruo Shingu: Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen, XI. Mittel.: Die Allylierung des Natriumphenolates in Lösungsmittel-Gemischen\*).

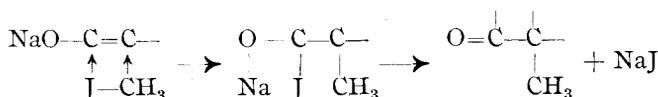
[Aus d. Institut für techn. Chemie d. Kaiserl. Japan. Universität in Kyoto.]  
(Eingegangen am 4. Januar 1937.)

In der vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> wurde über die Kinetik der Allylierung des Natriumphenolates in dissoziierenden Lösungsmitteln berichtet, die in praktisch quantitativer Umsetzung zum Allyl-phenol-äther führt. Bereits L. Claisen, der diese Umsetzung erstmalig ausführte, stellte fest, daß neben dieser *O*-Allylierung auch eine *C*-Allylierung erfolgt, wobei das *o*-Allyl-phenol entsteht<sup>2)</sup>. Der Ablauf dieser Umsetzungen bringt sie in Beziehung zu dem noch nicht völlig geklärten Problem der „anormalen Metallsubstitution“<sup>3)</sup>.

Claisen stellte fest, daß die direkte Kern-Alkylierung — eine Umlagerung der *O*-Äthers in die *C*-Verbindung ist zwar beobachtet worden, aber unter für die direkte Entstehung auszuschließenden Bedingungen<sup>4)</sup> — von Phenolaten eine allgemeine Erscheinung ist, wie sie auch bei den Enolaten beobachtet wird<sup>5)</sup>. Die Umstände, die für die *C*- oder *O*-Alkylierung entscheiden, sind mehrfacher Art. Die *C*-Alkylierung wird um so mehr begünstigt, je größer die Anlagerungsfähigkeit der Enol-Doppelbindung ist, je lockerer das Halogen am Alkyl sitzt und schließlich je geringer die dissoziierende Wirkung des Lösungsmittels ist.

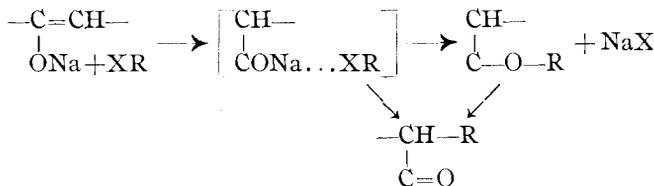
Zur Erklärung der anomalen Alkylierung wurden eine Reihe von Vorstellungen entwickelt, die kurz angeführt seien.

1) Addition an die Doppelbindung nach dem Schema von A. Michael<sup>6)</sup>:



Diese Annahme ist wohl die am meisten anerkannte. Gegen sie macht W. Hückel berechtigte Bedenken geltend<sup>7)</sup>.

2) Die sich zuerst bildenden *O*-Abkömmlinge lagern sich im Sinne Claisens um:



\*) Nach Absendung dieser Abhandlung kam uns die Arbeit von F. Arndt und B. Eistert, B. **69**, 2381 [1936], zu, die sich u. a. auch mit den hier behandelten Fragen beschäftigt und deren Anschauungen wir uns anschließen, zumal sie im Grundsätzlichen mit den in dieser Arbeit entwickelten Gedankengängen übereinstimmen.

<sup>1)</sup> B. **69**, 2731 [1936]. <sup>2)</sup> A. **418**, 69 [1919]; **442**, 210 [1925].

<sup>3)</sup> W. Hückel, Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie, II. Aufl. 1934, S. 208.

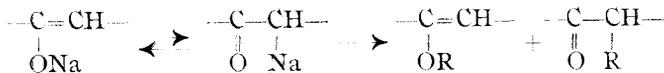
<sup>4)</sup> Ztschr. angew. Chem. **36**, 478 [1923]. <sup>5)</sup> A. **418**, 69 [1919].

<sup>6)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **37**, 487 [1888].

<sup>7)</sup> Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie, I. Aufl. 1931, Bd. I, S. 201.

Dieser Verlauf wurde noch neuerdings von A. Hantzsch schärfstens vertreten<sup>8)</sup>.

3) W. Hückel<sup>7)</sup> nimmt doppelte Umsetzung der tautomeren Alkalisalze an:



4) Die durch Konstitution und äußere Einflüsse bedingte Umsetzung der „freien Valenz“ nach W. Wislicenus<sup>9)</sup>. Diese an sich unklare Vorstellung wird durch Einführung der Elektronentheorie der Valenz zwar verständlicher, im Wesen aber gleich 3).

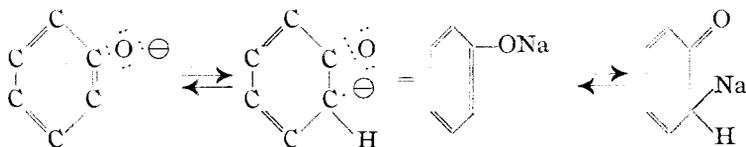
5) Die von F. Arndt entwickelte Anschauung, wonach es sich bei der Tautomerie dieser Körper um eine Ladungsverschiebung handelt<sup>10)</sup>.

Wir schließen uns aus allgemeinen Gründen, die schon Arndt entwickelt hat, und aus sich aus unseren Untersuchungen ergebenden Gründen dieser letzten Vorstellung an.

Dem Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf dieser Umsetzungen wurde bisher noch nicht das notwendige Augenmerk zugewendet. Schon der Zustand der Reaktions-Teilnehmer in Lösung ist unbekannt. Wir konnten für die Lösungen in Alkoholen und Aceton wahrscheinlich machen, daß in ihnen das Phenolat weitgehend dissoziiert sein muß. Trotzdem verläuft auch in diesen Lösungsmitteln die *C*-Allylierung, wenn auch in untergeordnetem Maße, von 2—3%, so doch einwandfrei neben der *O*-Allylierung. In diesen Lösungsmitteln ist die Anwesenheit einer tautomeren Form mit einer Kohlenstoff-Natrium-Bindung höchst unwahrscheinlich.

W. Hückel erweitert daher auch in der 2. Auflage seines Buches seinen Standpunkt im allgemeinen Sinne der Arndtschen Vorstellungen<sup>11)</sup>, wonach es sich bei den beiden Formen der Alkalisalze, die er durch Bindungsstriche zwischen Alkali und C- bzw. O-Atom gekennzeichnet hatte, darum handelt, daß infolge der starken Polarität der Bindungen das Haftatom des Alkalis der Sitz überschüssiger, negativer Ladung ist.

Ganz allgemein wäre demnach die „Metall-Tautomerie“ im Sinne Arndts zu formulieren:



Diese Oszillation während der Reaktion bzw. in Lösung allgemein, die in ihrem Gleichgewicht vor allem durch das Lösungsmittel bestimmt ist, hat nichts zu tun mit der Stabilität des Benzolmoleküls, womit der Einwand H. Scheiblers gegenstandslos wird<sup>12)</sup>. Sie bestimmt nur sekundär die in der klassischen Formelsprache ursprünglich von W. Hückel ausgedrückte Umlagerung.

<sup>8)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **209**, 216 [1932].

<sup>9)</sup> Ztschr. angew. Chem. **34**, 257 [1921].

<sup>10)</sup> A. **499**, 261 [1932].

<sup>11)</sup> l. c. Anm. 3.

<sup>12)</sup> B. **65**, 998 [1932].

Der Einwand von A. Hantzsch, daß Alkoholate und Phenolate in Lösung „total“ in der *O*-Salz-Form als homogene Salze vorliegen, steht durchaus nicht in dem von Hantzsch betonten Widerspruch mit diesen Anschauungen, denn der Ausdruck „total“ ohne sichere Beweise für theoretisch vollkommene Einheitlichkeit schließt nicht die praktische Einheitlichkeit aus, bei der eben ein, wenn auch noch so kleiner Bruchteil einer zweiten Form anwesend sein kann<sup>8)</sup>.

Auf Grund unserer Auffassung hat aber auch eine Unterscheidung der aufgeführten Reaktions-Abläufe entsprechend den dargestellten Möglichkeiten nur bei Anwesenheit wohldefinierter metall-organischer Bindungen einen wissenschaftlichen Sinn. Ist die Bindung aber eine Ionenbindung, dann verlieren alle oben genannten Abläufe ihren besonderen Sinn.

Wir haben für eine große Zahl von Reaktionen zeigen können, daß das Lösungsmittel bzw. die durch es hervorgerufenen Wirkungen energetischer Art auf die gelösten Reaktions-Teilnehmer die Ursache sind für die beschleunigende und hemmende Wirkung, die die meisten Umsetzungen in Lösung erleiden<sup>13)</sup>. Es konnte weiter gezeigt werden, daß sich diese Wirkung in einer Änderung der Aktivierungsenergie der Umsetzung mit Änderung des Lösungsmittels bemerkbar macht. Dies bedeutet aber nichts anderes, als daß vor der eigentlichen Umsetzung ein „Zwischenkomplex“ auftreten muß. Die Umsetzung erfolgt dann in diesem Zwischenkomplex, wobei sich, wie Arndt meint, die neuen Bindungen hauptsächlich beeinflußt vom „enotropen Effekt“ ausbilden. Dies zwingt aber für den Zwischenkomplex zur Annahme, daß in ihm alle Reaktions-Teilnehmer in einem aktivierten Zustand, wie ihn ja auch die Theorie der Reaktions-Kinetik voraussetzt<sup>14)</sup>, sich befinden. Dieser aktivierte Zustand kann nur in einer Ladungsverschiebung an den beteiligten Atomen bestehen, mit anderen Worten, in diesem Zustand muß überhaupt von der Vorstellung definierter, durch Formel-Striche ausdrückbarer Bindungen abgesehen werden. Damit werden aber alle theoretischen Vorstellungen über den „eigentlichen“ Reaktions-Ablauf gegenstandslos.

In diesem Zwischenkomplex, der auch Stoßkomplex oder anders genannt werden kann, der nur energetisch zu definieren ist, sind nun die Ladungsverschiebungen im oben dargestellten Sinne ohne weiteres möglich. Die Zuteilung des Natrium-Ions zu einer Kohlenstoff- oder Sauerstoff-Bindung wird in diesem Komplex sinnlos, da sicherlich die Neigung des Alkali-Ions, in feste Bindung mit dem Halogen des Halogen-Alkyls zu gelangen, auf jeden Fall es vom Alkoholat- bzw. Phenolat-Ion entfernen wird. Es wird also die Voraussetzung für die Ladungsverschiebung im Stoßkomplex, nämlich die Dissoziation der Salze, erleichtert, so daß die Vorstellung, daß es sich eigentlich um Sauerstoff-Salze handelt, gegenstandslos wird.

Wir haben uns durch entsprechende Versuche davon überzeugt, daß weder in ionisierenden noch in nicht-ionisierenden Lösungsmitteln die Allylierung des Phenols in nennenswertem Umfange eintritt. Trotz tagelangen Kochens war Umsetzung höchstens in Spuren erfolgt. Dies deutet bereits darauf hin, daß die Ionisierbarkeit des Alkoholates bzw. Phenolates überhaupt Grundbedingung für beide tautomere Umsetzungen ist. Die Alkohole und Phenole sind bekanntlich schwache Elektrolyte, während ihre Alkalisalze starke oder

<sup>13)</sup> B. **69**, 130, 137, 141, 146, 851, 1061 [1936].

<sup>14)</sup> Zusammenfassung in W. Hückel, Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie, II. Aufl. 1934, Bd. II, S. 228 ff.

wenigstens mittelstarke Elektrolyte sind. Voraussetzung für das Eintreten einer Umsetzung ist demnach die Dissoziierbarkeit des Salzes; nach erfolgter Dissoziation wird der Reaktionsverlauf durch die Lage des Desmotropen-Gleichgewichts bzw. deren Reaktionsfähigkeit bestimmt. Hierbei ist ganz allgemein das Gleichgewicht für die Enol-Form mit steigender DEK des Lösungsmittels begünstigt. Wenn man sich erinnert, daß z. B. nach D. Vorländer in den Salzen das Kation auch räumlich vom Anion weiter entfernt ist als in den freien Säuren<sup>15)</sup>, demnach auch leichter abdissoziiert wird als der Wasserstoff, dann spricht dies für unsere Vorstellungen und Beobachtungen.

Faßt man zusammen, dann ergibt sich, daß im Reaktionsknäuel das Alkali-Ion des Phenolates weitgehend vom Sauerstoff entfernt ist, daß das Phenolat also auch in nicht-ionisierenden Lösungsmitteln bei der Umsetzung „dissoziiert“ ist. Damit ist nichts über den Zustand des Phenolates in diesen Lösungsmitteln, in denen es übrigens praktisch unlöslich ist, ausgesagt. Die Umsetzung wird bestimmt durch das Gleichgewicht der beiden tautomeren Formen, wobei mit fallender DEK des Lösungsmittels die Keto-Form begünstigt ist. Es bestimmen also das Gleichgewicht und die reaktionskinetischen Daten der beiden Formen den Ablauf.

Hierbei ist noch folgendes zu bedenken. Das Phenolat ist unter Dissoziation in den Alkoholen löslich. Bekanntlich ist nun in weitgehendem Maße nur das Kation in diesen Lösungsmitteln solvatisiert, während die großen, organischen Anionen nur geringe Solvation aufweisen. Das Phenolat-Anion wird daher für Umsetzungen besonders geeignet sein, ohne daß, wie es auch festgestellt wurde<sup>16)</sup>, die besondere Natur des Kations eine Rolle spielt. Infolge Fehlens der Solvation aber ist das Anion auch für Assoziation weitgehend frei, wodurch sich die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit erklären würde. Wegen der Abstoßung der Ladungen am Sauerstoff wird die Assoziation wie beim Nitrobenzol usw. so erfolgen, daß sich Schwärme ausbilden, in denen die Benzol-Ringe parallel zueinander mit voneinander abgekehrten Substituenten ausgerichtet sind.

Im Gegensatz hierzu ist das Phenolat in nicht ionisierenden Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Die Ausrichtung der Phenolat-Moleküle wird hierbei so erfolgen, daß der aromatische Teil der Moleküle, der vom Lösungsmittel „benetzbar“ ist, dem Lösungsmittel zugewendet ist, während die polare Salz-Gruppe nicht benetzbar, daher vom Lösungsmittel räumlich und energetisch entfernt ist. Diese Überlegung ließe auch verstehen, warum in nichtionisierenden Lösungsmitteln die Reaktionsfähigkeit der C-Bindung bevorzugt ist.

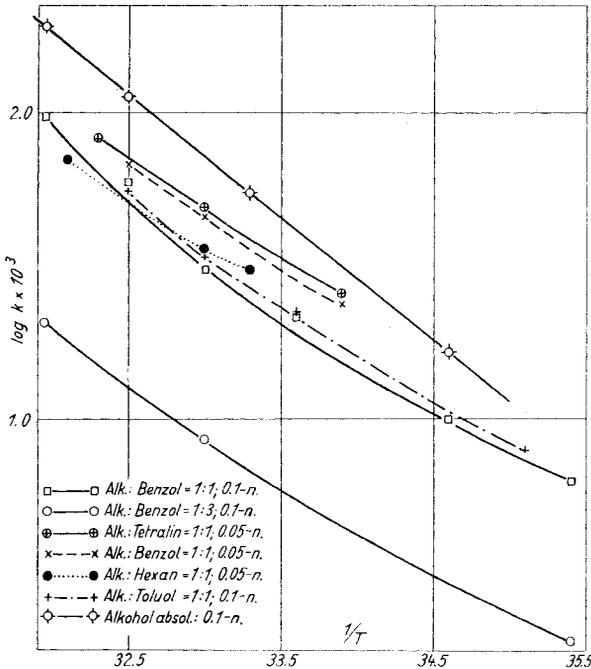
Eine Klärung dieser Fragen ist von der chemischen Seite her nur durch reaktionskinetische Messungen zu erwarten. Diese Messungen stoßen infolge der ungenügenden Löslichkeit auf versuchstechnische Schwierigkeiten. Wir haben daher vorerst zwei Fragen zu beantworten gesucht, zuerst die, wie die Umsetzung in Gemischen von ionisierenden und nicht-ionisierenden Lösungsmitteln sich reaktionskinetisch auswirkt und zweitens, welche der beiden tautomeren Phenolat-Formen sich mit der kleineren Aktivierungsenergie umsetzt.

Auf Grund unserer Vorstellungen wird die Keto-Form des Phenolats in nicht-ionisierenden Lösungsmitteln begünstigt. Dann könnte in einem Lösungs-

<sup>15)</sup> B. 58, 118 [1925].

<sup>16)</sup> Robertson u. Acree, Amer. chem. Journ. 49, 116 [1913].

mittel-Gemisch, z. B. Benzol und Alkohol, wenn die Benzolmenge genügend groß wird, dessen Einfluß auf die „Entropie“ des Salz-Anions erheblich werden. Es ist also zu erwarten, daß in Gemischen von ionisierenden und nicht-ionisierenden Lösungsmitteln die beiden Umsetzungen miteinander konkurrieren, wobei das Verhältnis von der Zusammensetzung des Lösungsmittel-Gemisches abhängen soll.



Abbild. 1.

Wir haben eine Reihe von Versuchen in solchen Gemischen von Äthylalkohol einerseits, *n*-Hexan, Benzol, Toluol und Tetrahydronaphthalin andererseits, ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tafel I und Abbild. 1 enthalten. Aus der Abbildung zeigt sich, daß die Arrheniussche Gleichung nicht gilt, was auf zwei unabhängig nebeneinander herlaufende Umsetzungen hinweist. Man kann daher aus den Messungen auch nicht die Aktivierungsenergien berechnen bzw. höchstens aus je zwei sehr nahe beieinander liegenden Werten.

Tafel 1.

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $K \times 10^3$  für Gemische von Lösungsmitteln mit je 1 Tl. absol. Äthylalkohol.

$T^\circ$	Benzol 1 : 1 c = 0.1-n.	Benzol 3 : 1 c = 0.1-n.	Toluol 1 : 1 c = 0.1-n.	Benzol 1 : 1 c = 0.05-n.	<i>n</i> -Hexan 1 : 1 c = 0.05-n.	Tetralin: 1 : 1 c = 0.05-n.
40.0	97.6	20.6	—	—	—	—
38.8	—	—	—	—	71.3	—
37.0	—	—	—	—	—	82.2
35.0	59.3	—	56.0	67.3	—	—
30.0	29.3	8.6	35.5	45.7	36.0	49.0
28.0	—	—	—	—	30.6	—
25.0	21.3	—	22.5	—	—	—
21.8	—	—	—	25.7	—	22.5
16.4	10.1	—	—	—	—	—
12.5	—	—	7.9	—	—	—
10.0	6.4	1.9	—	—	—	—

In der folgenden Tafel 1 sind die aus den Geschwindigkeitskonstanten bei 35° und 30° berechneten Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten zusammengefaßt.

Tafel 2.

Aktivierungswärmen  $q$  in cal. und Aktionskonstanten, berechnet aus den Geschwindigkeitskonstanten bei 30 und 35°.

Lösungsmittel	Konz.	$K_{30^\circ}$	$q$	
Alkohol absol. . . . .	0.1-n.	0.0676	19060	$6.4 \times 10^{10}$
Alkohol : Toluol 1 : 1 . . . . .	0.1-n.	0.0355	17000	$6.0 \times 10^{10}$
Alkohol : Benzol 1 : 1 . . . . .	0.1-n.	0.0305	16680	$2.7 \times 10^{10}$
Alkohol : Benzol 1 : 3 . . . . .	0.1-n.	0.0086	14200	$1.4 \times 10^8$
Alkohol absol. . . . .	0.05-n.	0.0776	18020	$1.7 \times 10^{10}$
Alkohol : Benzol 1 : 1 . . . . .	0.05-n.	0.0457	14600	$1.5 \times 10^9$
Alkohol : Tetralin 1 : 1 . . . . .	0.05-n.	0.0490	14000	$5.6 \times 10^8$
Alkohol : Hexan 1 : 1 . . . . .	0.05-n.	0.0360	12380	$2.9 \times 10^7$

Man erkennt aus den Daten die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit fallender DEK des Lösungsmittels deutlich. Diese Abnahme ist bedingt durch eine starke Abnahme der Aktionskonstanten, die sogar die beträchtlichen Abnahmen der Aktivierungsenergie übertrifft. In der folgenden Tafel 3 ist die Abhängigkeit der Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten von der Temperatur wiedergegeben.  $Q$  steigt mit der Temperatur in den Lösungsmittelgemischen an, während auch die Aktionskonstanten zunehmen, bis sie etwa den Normalwert von  $10^{10}$  erreichen.

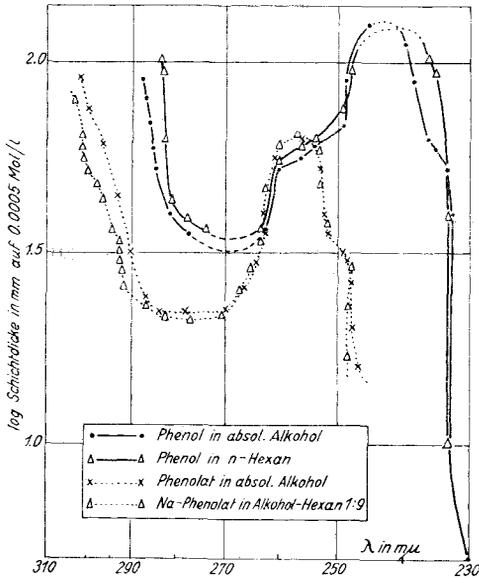
Tafel 3.

Aktivierungswärmen  $q$  in cal. und Aktionskonstanten der Allylierung von Phenolat in 0.1-n. Lösung.

Lösungsmittel	$q$ 35/30°	$q$ 25/12.5°	35/30°	25/12.5°
Alkohol : Toluol 1 : 1 . . . . .	17000	14000	$6.0 \times 10^{10}$	$6.8 \times 10^8$
Alkohol : Benzol 1 : 1 . . . . .	16680	13500	$2.7 \times 10^{10}$	$2.7 \times 10^7$
Alkohol : Benzol 1 : 3 . . . . .	14200	12800	$1.4 \times 10^8$	$2.7 \times 10^5$

Wenn die Temperatur-Abhängigkeit der reaktionskinetischen Daten von einer Konkurrenz der *C*- und *O*-Allylierung herrührt, dann ist es wahrscheinlich, daß die Umsetzung mit der kleineren Aktivierungsenergie und der kleineren Aktionskonstanten der *C*-Alkylierung zuzuschreiben ist. Die *C*-Na-Bindung ist bekanntlich sehr reaktionsfähig und man wird ihr mit Recht die niedrigere Aktivierungsenergie zuteilen. Die niedrige Aktionskonstante hängt mit der niedrigen Aktivierungsenergie zusammen.

Bei dieser Annahme muß mit fallender Temperatur die verhältnismäßige Menge der *C*-Allylierung auf Kosten der *O*-Allylierung zunehmen. Wir haben dies durch eine genaue Analyse der Umsetzungsprodukte überprüft und bestätigt. Während bei 100° 92% Phenol-allyl-äther neben 8% *o*-Allyl-phenol entsteht, verschiebt sich dieses Verhältnis bei 10° auf 79.5:20.5. Hiermit ist bewiesen, daß der *O*-Allylierung die höhere, der *C*-Allylierung die niedrigere Aktivierungsenergie zukommt.



Abbild. 2.

Ablauf der gewünschten Zeit je ein Proberohr in überschüssige wäbr. Salzsäure gegossen, wodurch die Umsetzung sofort unterbrochen wird. Die überschüssige Salzsäure wurde mit Phenolphthalein zurücktitriert. Als Reagenzien wurden benützt: Allylbromid, Takeda, reinst, einmal redestilliert, Sdp. 70.8—71°.

**Natriumphenolat:** Hergestellt aus Phenol und metallischem Natrium in Benzol. Umgelöst aus siedendem Aceton, bis farblose Krystalle, die sich in Alkohol farblos auflösen, erhalten wurden. Die Krystalle wurden vom Aceton in einem trocknen Wasserstoffstrom befreit. Die Lösungsmittel wurden auf die übliche Weise getrocknet.

**Analyse der Umsetzungsprodukte:** Je 0.3 Mol der Reaktionspartner wurden in einem Gemisch von 50 ccm absol. Äthylalkohol und 150 ccm trocknem Benzol einmal 3 Stdn. bei 100—103°, das andere Mal 74 Stdn. bei 10.0—10.5° gerührt, wobei Wert darauf gelegt wurde, die Umsetzung vorzeitig zu beenden, um die Diallylierung möglichst zu unterbinden.

Das Umsetzungsprodukt wurde in 500 ccm  $n_{10}$ -HCl eingerührt und durchgeschüttelt. Nach Abtrennen der Benzol-Schicht wurde die Salzsäure zur Bestimmung der Menge nicht-umgesetzten Phenolates mit  $n_{10}$ -NaOH zurücktitriert. Die Benzol-Lösung wurde mit konz. NaOH ausgeschüttelt, der Alkali-Extrakt mit Petroläther geschüttelt und der Petroläther mit der Benzol-Lösung vereinigt. Die Benzol-Petroläther-Lösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und im trocknen Wasserstoffstrom fraktioniert. Man erhielt hierbei die Äther.

Der Alkali-Extrakt wurde nach dem Ansäuern mit HCl mehrmals mit Petroläther, dann mit Äther extrahiert, die vereinigten Auszüge nach dem Trocknen vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand fraktioniert. Man erhielt so Phenol und Allylphenol.

Um möglicherweise eine Veränderung der Elektronen-Zustände des Phenolat-Anions in Lösung beim Zusatz nicht-ionisierender Lösungsmittel nachzuweisen, haben wir die Schwingungskurven nach Hartley-Baly für die absol. alkohol. Lösung und für eine Lösung in Alkohol-Hexan (1:9) aufgenommen. Wie Abbild. 2 zeigt, ist durch den Zusatz des Hexans zum Alkohol eine nennenswerte Veränderung der Lichtabsorption nicht eingetreten.

### Beschreibung der Versuche.

**Reaktionskinetische Messungen:** Die Lösungen des Phenolates und des Allylbromids wurden im Thermostaten auf die gewünschte Temperatur eingestellt, dann vermischt und nach

Temperatur:	Ergebnisse:		
	Umsatz	C-Allylierung	O-Allylierung
10°	84 %	8.1 %	91.9 %
100°	91 %	20.5 %	79.5 %

Bei höherer Temperatur wurden etwa 5% Diallyl-phenol erhalten, bei niedriger Temperatur fehlten die Diallylierungsprodukte ganz.

#### Anhang.

Im Laufe der Untersuchung wurde die Löslichkeit einer Reihe von Salzen in absol. Äthylalkohol bestimmt. Die Bestimmung erfolgte durch 2-tägiges Schütteln der trocknen Salze in Glasrohren aus Hartglas mit eingeschliffenen Stopfen, die mit Paraffin verschlossen wurden. Von den klaren Lösungen wurden je 2 ccm mit  $n_{50}^{\circ}$ -HCl titriert.

Natriumphenolat in absol. Äthylalkohol bei 10.9°, 0.1°: Löslichkeit 0.2799, 0.003 Mol/l.

Natriumphenolat in einer Lösung von 0.1 g KJ in 10 ccm (die Löslichkeit des KJ in absol. Äthylalkohol beträgt bei 10° 0.16 g/10 ccm, wird aber durch Anwesenheit von Natriumphenolat auf die genannte Menge heruntergedrückt): Löslichkeit 2.862 0.01 Mol/l bei 10°.

Natriumphenolat in einer gesätt. Lösung von NaJ in absol. Äthylalkohol (die Löslichkeit des NaJ. von 3 g/10 ccm bei 10° wird bei beiderseitiger Sättigung in der Natriumphenolat-Lösung auf 0.21 g/10 ccm herabgedrückt): Löslichkeit 2.869 0.01 Mol/l bei 10°.

Man beobachtet demnach bei Zusatz von KJ oder NaJ zur Phenolat-Lösung eine Zunahme von etwa 2—3% der Löslichkeit des Phenolates, während gleichzeitig die Löslichkeit der Jodide beträchtlich abnimmt. Wir werden dieser Erscheinung noch nachgehen, doch scheint sie mit dem Jod-Ion in Verbindung zu stehen.

### 63. Karl Lauer und Ryohei Oda: Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen, XII. Mitteil.: Lösungswärme und Aktivierungsenergie bei der Sulfurierung des Anthrachinons.

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

(Eingegangen am 6. Januar 1937.)

In früheren Arbeiten hatten wir beobachtet, daß die Aktivierungsenergie von Umsetzungen in Lösung durch das Lösungsmittel weitgehend beeinflußt wird. Diese Beeinflussung tritt einmal deutlich in Erscheinung beim Übergang von einem Lösungsmittel zu einem anderen<sup>1)</sup>, dann aber auch in vielen Fällen bei einer Konzentrationsänderung der Ausgangsstoffe<sup>2)</sup>.

Wir hatten auch schon früher darauf hingewiesen, daß die auftretenden Änderungen der Aktivierungsenergien in verschiedenen Lösungsmitteln in Zusammenhang zu stehen scheinen mit den Lösungswärmen der Reaktionspartner in diesen Lösungsmitteln<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **142**, 258 [1935]; **144**, 176 [1936]; **145**, 281, 287 [1936]; B. **69**, 141, 146, 851 [1936].

<sup>2)</sup> B. **69**, 851, 978, 1061 [1936].

<sup>3)</sup> B. **69**, 146 [1936].