

Zusammenfassung.

α -Fe₂O₃ wird (ebenfalls wie γ -Fe₂O₃) beim Arbeiten in geschlossener Apparatur durch minimalste Mengen organischer Substanz, wie z. B. durch kleinste Fettresten, feinsten organischen Staub, den Dampf von Schliff- und Hahnfett, den Dampf von Ölpumpen usw., leicht unter Bildung von etwas Fe₃O₄ reduziert. Durch Entwässerung bei niedriger Temperatur aus Hydroxyd hergestelltes aktives α -Fe₂O₃ reagiert so schon bei Temperaturen von wenigen hundert Grad.

Die verschiedenen Reduktionseinflüsse werden für den Fall der thermischen Entwässerung von α -FeOOH an Hand des Permanganatverbrauches der Präparate nachgewiesen.

Es ist anzunehmen, daß die Ergebnisse einer Reihe von Arbeiten der Literatur, für welche die Bildung von kleinen Mengen Fe₃O₄ nicht gleichgültig ist, durch derartige Reduktionen beeinflußt wurden. Vor allem gilt das für solche Arbeiten, bei denen FeIII-Oxydhydrat unter Erhitzen im Vakuum entwässert wurde.

Stuttgart, den 31. Oktober 1937.

79. M. H. Palomaa: Studien über äther-artige Verbindungen, XIX. Mitteil.¹⁾: Über den Einfluß der Substituenten in einer normalen Atomkette auf die Reaktionsfähigkeit.

[Aus d. chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]
(Eingegangen am 19. Januar 1938.)

Die Reaktionsfähigkeit der Verbindungen Y.[CH₂]_n.X, wo X und Y reaktionsfähige bzw. reaktionsbeeinflussende Atome oder Atomgruppen bedeuten, weist auf Grund der früheren Untersuchungen insofern allgemeine Züge auf, als bei zahlreichen Reaktionen ein ausgeprägtes relatives Minimum bei einer bestimmten gegenseitigen Entfernung der Liganden X und Y vorkommt. So ruft der Sauerstoff in jeder Form, als Hydroxyl-, Äther- und Carbonyl-Sauerstoff sowie in Kombinationen von diesen (Carboxyl- und Carboxyalkyl-Gruppe), ein solches Minimum der Veresterung von Säuren²⁾, der sauren Verseifung³⁾ und der Alkohol-

¹⁾ XVIII. Mitteil.: Palomaa u. Honkanen, B. **70**, 2199 [1937].

²⁾ a) Palomaa, Ann. Acad. Scient. fenn. [A] **10**, Nr. 16 [1917] (C. **1918** I, 1144): Veresterung zweibasischer Säuren in wäßrig-methylalkoholischer Lösung; b) Kailan, Ztschr. physik. Chem. **85**, 758 [1913]: Veresterung derselben Säuren in äthylalkoholischer Lösung; c) Palomaa u. Tukkimäki, B. **68**, 887 [1935]: Veresterung der Äthersäuren in wäßrig-methylalkoholischer Lösung (Mole 1:1).

³⁾ a) Palomaa, Ann. Acad. Scient. fenn. [A] **4**, Nr. 2 [1913] (C. **1913** II, 1956): Hydrolyse der [Äther-säure]-ester in wäßriger Lösung; b) Idem, ibid.: Hydrolyse der [Keton-alkohol]-ester in wäßriger Lösung; c) Idem, ibid.: Hydrolyse der [Keton-säure]-ester in wäßriger Lösung; d) Idem, ibid.: Hydrolyse der [Äther-alkohol]-ester und e) der Monoester der Glykole in wäßriger Lösung; f) Idem^{2a)}: Hydrolyse der Dimethyl-ester normaler zweibasischer Säuren in wäßrig-methylalkoholischer Lösung; g) Drushel u. Dean, Amer. Journ. Science [4] **34**, 293 [1912]; **35**, 486 [1913]; **39**, 113 [1915]: Dieselbe Reaktion; h) Palomaa u. Tukkimäki, l. c.: Hydrolyse der [Äther-säure]-ester in wäßrig-methylalkoholischer Lösung; i) Palomaa u. Siitonen, B. **69**, 1338 [1936]: Hydrolyse und Veresterung der Oxy- und Äther-säuren u. a. m. in wäßrig-methylalkoholischer Lösung.

lyse⁴⁾ von Estern, der Hydrolyse von Amid⁵⁾ und Cyaniden⁶⁾ sowie der Alkoholyse von Säurechloriden⁷⁾ hervor, und zwar, wenn das Sauerstoffatom sich in der β -Stellung (1—4.5-Stellung) zur reaktiven Gruppe befindet. Das Vorkommen des Minimums scheint außerdem in weiten Grenzen unabhängig von den angewandten Lösungsmitteln zu sein (vergl. Fußnoten 2—7)⁸⁾.

Wenn man die Reaktionsfähigkeit der Verbindungen mit einer Kohlenstoff-Kette, $\overset{n}{\text{C}} \dots \overset{1}{\text{C}}\text{X}$, mit derjenigen der Verbindungen mit einem Sauerstoffatom in der Kette, $\overset{n}{\text{C}} \dots \overset{h}{\text{O}} \dots \overset{1}{\text{C}}\text{X}$, vergleicht⁹⁾, so findet man, daß im Falle des relativen Minimums die „Affinitätsgrößen“ durch Sauerstoff im allgemeinen und insbesondere in der β -Stellung herabgesetzt werden, was der verbreiteten Ansicht, der Sauerstoff vermehre die Reaktionsfähigkeit organischer Verbindungen, allerdings widerspricht¹⁰⁾. Außer Affinitätsgrößen der fraglichen Art A gibt es solche der Art B, die kein entsprechendes Minimum aufweisen und die umgekehrt durch Einführung des Sauerstoffs erhöht werden. Größen der letzteren Art sind die Geschwindigkeits-Konstanten der alkalischen Verseifung der Ester, die elektrolytische Dissoziations-Konstanten der Säuren sowie die Gleichgewichts-Konstanten der sauren Verseifung der Ester und der Veresterung der Säuren^{3a)}. Es ist zu bemerken, daß der Sauerstoff bei Estern ein Minimum der Reaktionsfähigkeit sowohl auf der Seite der Säure-Komponente, in den [Äther-säure]-estern (I) und in den [Keton-säure]-estern (III), als auch auf der Seite der Alkohol-Komponente, in den [Äther-alkohol]-estern (II) und in den [Keton-alkohol]-estern (IV), bewirkt (s. Tafel 1).

Die Verbindungsreihen I—IV und mehrere andere sind in Tafel 1 mit den zugehörigen Geschwindigkeits-Konstanten k_a , k_β , k_γ und k_δ , je nach der Reaktionsart k_{sv} = saure Verseifung, k_e = Veresterung, k'_{sv} = saure Verseifung in wäßriger Lösung, k_a = Alkoholyse, zusammengestellt. Der Über-

4) Z. H. Patel u. H. E. Watson, Journ. Indian. Inst. Science., Ser. A, **16**, 55 [1933] (C. **1934** I, 814): Alkoholyse von Dimethyl- und Diäthylestern zweibasischer normaler Säuren in Äthyl- bzw. Methylalkohol mit HCl als Katalysator ($k \cdot 10^{-5}$ bei 30° für 0.05-n. HCl).

5) Kilpi, Dissertat. Helsinki 1911; Ztschr. physik. Chem. **80**, 188 [1912]: Hydrolyse der [Äther-säure]-amide in wäßriger Lösung bei 42°.

6) Kilpi, ebenda **86**, 676 [1914]: Hydrolyse der Äther-cyanide in wäßrig-äthylalkoholischer Lösung (Mole 27.3:13.2) bei 74.0°, der Fettsäurenitrile bei 110.0°.

7) a) Palomaa u. Leimu, B. **66**, 813 [1933]; b) Leimu, Dissertat. Turku 1935; B. **70**, 1040 [1937]: u. a. Alkoholyse von [Äther-säure]-chloriden in Cyclohexanol-Dioxan-Lösung, c) in Benzylalkohol-Dioxan-Lösung, d) von Chlorfettsäure-chloriden in Benzylalkohol-Dioxan-Lösung, e) von Fettsäurechloriden in Cyclohexanol-Dioxan-Lösung und f) in Äthylenchlorhydrin-Dioxan-Lösung.

8) Eine Ausnahme bildet die Alkoholyse der [Äther-säure]-chloride in Äthylenchlorhydrin-Dioxan-Lösung (Leimu, l. c.).

9) Eigentlich ist nur der Äther-Sauerstoff ein unmittelbares Glied der Atomkette, ein „Kettensubstituent“, wogegen z. B. der Carbonyl-Sauerstoff im allgemeinen an der Seite der Atomkette liegt, also eine Verzweigung der Kette, einen „Seitensubstituenten“, bedeutet. Diese Verzweigung der Kette ändert jedoch nichts an den obigen Aussagen.

10) vergl. z. B. van't Hoff, Vorlesungen über theoret. u. physik. Chem., III, 117, 130 [1900].

Tafel 1.

Verbindungs-Reihe		Reaktion	k _α	k _β	k _γ	k _δ	Lite- ratur	k _α	k _β	k _γ	k _δ
I. R. O. [CH ₂] _n . CO ₂ (H, CH ₃). R = CH ₃		1) k _{sv} × 10 ⁴	37.3	14.7	33.9	39.2	3a)	7.6	3.0	6.9	8.0
		2) k _{sv} × 10 ⁴	32.4	8.44	23.6	25.3	3b)	11.5	3.0	8.4	9.0
		3) k _e × 10 ⁴	95.7	45.8	116	127	3b)	6.3	3.0	7.6	8.3
II. R. O. [CH ₂] _n . O. CO(H, CH ₃). R = CH ₃		4) k _{sv} × 10 ³ 551 ^{30b)}	143	4.83	151	—	3a)	13.7	3.0	3.7	—
		5) k _{sv} × 10 ³	143	4.83	5.74	—	3a)	89	3.0	3.6	—
		6) k _{sv} × 10 ⁴ 72.2 ¹¹⁾	2.01	9.89 ¹²⁾	15.1	—	3b)	21.9	3.0	4.6	—
III. O: CR. [CH ₂] _n . CO ₂ R'. R = CH ₃ , R' = C ₂ H ₅		7) k _{sv} × 10 ³ 580 ¹³⁾	2.01	2.01	(4)	5.95	3b)	864	3.0	(6)	8.9
IV. O: CR. [CH ₂] _n . O. CO. R'. R = CH ₃ , R' = CH ₃		8) k _{sv} × 10 ³	30.8	5.1	6.5	15.2	3a)	18.1	3.0	3.8	8.9
V. RO ₂ C. [CH ₂] _n . CO ₂ R. R = H bzw. CH ₃ , C ₂ H ₅		9) k _e × 10 ⁴	24.6	10.2	15.5	39.4	3a)	7.2	3.0	4.6	11.6
		10) k _e × 10 ⁻¹	41.4	14.2	20.7	33.6	3b)	8.7	3.0	4.4	7.1
		11) k _α × 10 ³	248	39.5	56.3	111	4)	18.8	3.0	4.3	8.4
		12) k _α × 10 ⁵	762	142	212	442	4)	16.1	3.0	4.5	9.3
VI. R. O. [CH ₂] _n . CO. Cl. R = CH ₃		13) k _α × 10 ³	13.2	7.79	12.4	11.5	7b)	5.1	3.0	4.8	4.4
		14) k _α × 10 ³	17.2	10.2	16.9	14.5	7c)	5.1	3.0	5.0	4.3
		15) k _α × 10 ³	99	10.8	16.3	—	7d)	27.5	3.0	4.5	—
VII. Cl. [CH ₂] _n . CO. Cl		16) k _{sv} × 10 ³	3.34	1.10	2.02	—	5)	9.1	3.0	5.5	—
VIII. R. O. [CH ₂] _n . CO. NH ₂ . R = CH ₃		17) k _{sv} × 10 ³	5.5	1.61	2.39	—	6)	10.3	3.0	4.5	—
IX. R. O. [CH ₂] _n . CN. R = C ₂ H ₅		18) KKJ × 10 ³	245.5	18.6	(65)	—	18a)	39.6	3.0	(10.5)	—
X. R. O. [CH ₂] _n . Cl. R = C ₂ H ₅ . CO—		19) k _{sv} × 10 ⁴	56.0	15.8	—	—	3i)	10.6	3.0	—	—
XI. HO. [CH ₂] _n . CO ₂ (H, CH ₃)		20) k _{sv} × 10 ⁴	69.8	16.2	—	—	3i)	12.9	3.0	—	—
		21) k _e × 10 ⁴	181	50.8	—	—	3i)	10.7	3.0	—	—
XII. HO. [CH ₂] _n . O. CO. R (= H). R = CH ₃		22) k _{sv} × 10 ³	—	121	153	—	3a)	—	3.0	3.8	—
		23) k _{sv} × 10 ³	—	4.85	5.99	—	3a)	—	3.0	3.7	—
XIII. HO. [CH ₂] _n . Cl		24) KKJ × 10 ³	—	7.0	(8.53)	—	18a)	—	3.0	(3.7)	—
XIV. R. S. [CH ₂] _n . Cl		25) KKJ	—	6.69	10.44	—	14)	—	3.0	4.7	—
			n = 0	n = 1	n = 2	n = 3					
XV. CH ₃ . CH. [CH ₂] _n . CO ₂ . CH ₃		26) k _{sv} × 10 ⁴	2.82	42.3	34.5	34.6	15)	—	—	—	—
XVI. CH ₃ . CH. [CH ₂] _n . O. CO. CH ₃		27) k _{sv} × 10 ³ 8.13 ¹⁶⁾	4.73	5.53	3.31	3.31	17)	—	—	—	—
XVII. CH ₃ . CH. [CH ₂] _n . Br		28) KKJ × 10 ³	4.76	126.10 ³	628	814	19)	—	—	—	—
		29) kBr ₃ × 10 ³	0.387	6.69	132	2190	18)	—	—	—	—

sichtigkeit halber sind die Relationen $k_\alpha : k_\beta : k_\gamma : k_\delta$ auch auf $k_\beta = 3$ reduziert angegeben. Näheres über die Reaktions-Temperaturen, Lösungsmittel, analytische Methoden usw. ist aus der betr. Literatur zu erfahren.

Bei den zahlreichen Reaktionen der Tafel 3, mit Ausnahme der ungesättigten Verbindungen (XV—XVII), findet man tatsächlich die Größenfolge $k_\alpha > k_\beta < k_\gamma$, also das besprochene Minimum der Reaktionsfähigkeit gewisser Größen A bei den β -Verbindungen bzw. Verbindungen mit $n = 2$ bzw. 1. Man bemerkt weiter oft die Größenfolge $k_\gamma < k_\delta$, aber auch $k_\gamma > k_\delta$.

Der schroffe Abfall von k_α zu k_β in einigen Verbindungsreihen (IV, X) ist durch spezielle Faktoren bedingt. Die [Keton-alkohol]-ester (IV) gehen für $n = 0$ (α -Verbindungen) in die Carbonsäure-anhydride, O:CR.O.CO.R', über, die abweichend durch erhebliche Wasserverseifung k_w ausgezeichnet sind¹⁹⁾. Der Übergang von $n = 2$ zu $n = 1$ bei den Halogenäthern (X) führt zu einer Verbindung (1-Halogenäther), die in bezug auf das chemische Verhalten voraussichtlich mit den Alkyl-acyl-formalen (II, $n = 1$) verwandt ist. Die letztgenannten, R.O.CH₂.O.CO.R', sind durch hohe Temperatur-Koeffizienten und weiter dadurch gekennzeichnet, daß die Methyl-Verbindungen (R = CH₃) mehrfach langsamer verseift werden als z. B. die Äthyl-Verbindungen²⁰⁾. Diese Voraussage hat sich schon teilweise bestätigt²¹⁾. Zusammenfassend kann man sagen, daß in extremen Fällen, d. h. wenn sich der Sauerstoff sehr nahe an der Reaktionsstelle befindet, tiefgehende Veränderungen im chemischen Verhalten auftreten. Aus den [Äther-säure]-estern (I) z. B. entstehen die Kohlensäure-ester ($n = 0$), deren saure Verseifung praktisch nicht nachweisbar ist²²⁾. In dieser Hinsicht ist es von Interesse, daß die Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen in zwei extremen Fällen (XV, XVII) ebenfalls verhältnismäßig geringe

¹¹⁾ Skrabal, Pfaff u. Airoidi, Monatsh. Chem. **45**, 144 [1924], finden den erheblich höheren Wert 81.6; die Relation $k_\alpha : k_\beta$ ist dann = 24.8 : 3.0.

¹²⁾ Skrabal u. Zahorka, Monatsh. Chem. **46**, 562 [1925].

¹³⁾ a) Kirner, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 2746 [1926]: Umsetzung mit Kaliumjodid in Aceton-Lösung bei 50°. Für die Reihe C₆H₅.O.[CH₂]_n.Cl hat man entspr. für $n = 2, 3, 4$ bzw. 12.4, 69.4, 57.2 oder $k_\beta : k_\gamma : k_\delta = 3.0 : 16.8 : 13.9$; b) J. B. Conant, W. R. Kirner u. R. E. Hussey, ebenda **47**, 494 [1925], haben diese Umsetzung für die Verbindungs-Reihe CH₃.CO.O.[CH₂]_n.Cl, $n = 1, 2, 3$ bei 50° ermittelt. Für die Relation $k_\alpha : k_\beta : k_\gamma$ berechnet sich (1800) : 3.0 : (263), also ein besonders tiefes Minimum; c) Conant u. Hussey, ebenda **47**, 484 [1925]: dieselbe Umsetzung für Alkylchloride bei 50°.

¹⁴⁾ Kirner, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2453 [1928]: Umsetzung mit Kaliumjodid in Aceton-Lösung bei 50°. Aus den Werten bei 60° berechnet sich $k_\beta : k_\gamma = 3.0 : 4.4$.

¹⁵⁾ Salmi, Ann. Acad. Scient. fenn. [A] **48**, Nr. 4 [1937].

¹⁶⁾ Skrabal u. Zahorka, Monatsh. Chem. **48**, 459 [1927]; Palomaa, Salmi, Jansson u. Salo, B. **68**, 307 [1935], fanden $k'_{SV} = 9.0$ bei 25°.

¹⁷⁾ Palomaa u. Juvala, B. **61**, 1774 [1928].

¹⁸⁾ Juvala, Dissertat., Turku 1929; B. **63**, 2001, 2006 [1930].

¹⁹⁾ vergl. u. a. Skrabal u. Mitarbeiter, Monatsh. Chem. **46**, 571 [1925]; **53—54**, 571 [1929].

²⁰⁾ vergl. a) Palomaa u. Herna, B. **66**, 305 [1933]; b) Palomaa u. Jaakkola, B. **67**, 949 [1934], dort auch Literatur.

²¹⁾ Die nähere Untersuchung der 1-Halogenäther, R.O.CH₂.X, ist im hiesigen Laboratorium von Dr. R. Leimu in Angriff genommen. Nach seiner Privatmitteilung ist die Hydrolysen-Geschwindigkeit für R = CH₃ wirklich geringer als z. B. für R = n -C₃H₇.

²²⁾ Skrabal, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien **126**, 179 [1917].

Reaktionsfähigkeit bedingt, übrigens aber in ihrer Wirkung auf diese, vielleicht mit Ausnahme der Reihe XVI, von der des Sauerstoffs deutlich abweicht.

Was die Tiefe des Minimums betrifft, so ist der Einfluß des Carbonyl-Sauerstoffs besonders hervorzuheben (III—V).

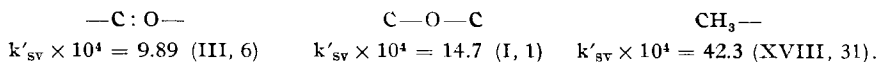
In Tafel 2 stellen wir eine Anzahl der entsprechenden Größen für die Verbindungen mit normaler Kohlenstoffkette, $H.[CH_2]_n.X$, von $n = 1$ an, zusammen.

Tafel 2.

Verbindungs-Reihe	Reaktion	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	Lite-ratur
XVIII. $H.[CH_2]_n.CO_2(H, CH_3)$	30) $k_{sv} \times 10^4$	44.5	42.3	23.9	25.4	24.9	3i)
	31) $k_e \times 10^4$	221	221	122	133	134	3i)
	32) $k'_{sv} \times 10^4$	68.0	72.4	42.3	44.1	41.0	3a, 15)
XIX. $H.[CH_2]_n.O.CO.R (=H)$ R = CH_3	33) $k'_{sv} \times 10^3$	145	187	195	187	—	3a)
	34) $k'_{sv} \times 10^3$	6.8	6.6	6.8	6.6	—	3a)
XX. $H.[CH_2]_n.CO.Cl$...	35) $k_a \times 10^4$	108	110	112	115	—	7e)
	36) $k_a \times 10^4$	101	79.2	97	96	96	7f)
XXI. $H.[CH_2]_n.CO.NH_2$.	37) $k'_{sv} \times 10^3$	21.58	25.67	11.84	—	—	23)
XXII. $H.[CH_2]_n.CN$	38) $k_{sv} \times 10^3$	0.76	1.17	0.715	0.66	—	6)
XXIII. $H.[CH_2]_n.Cl$	39) $k_{KJ} \times 10^3$	—	101	43.4	40.2	54.0	18e)

Während in den Verbindungsreihen der Tafel 1 das relative Minimum der Reaktionsfähigkeit im allgemeinen sehr deutlich bei den β -Verbindungen zum Vorschein kommt, macht sich als entsprechende Erscheinung bei einigen Reihen der Tafel 2 eine steile Herabsetzung der Reaktions-Geschwindigkeit beim Übergang von $n = 2$ zu $n = 3$ (XVIII, XXI, XXII) geltend. Die CH_3 -Gruppe als β -Substituent übt somit bisweilen eine Wirkung aus, die derjenigen der koordinativ ungesättigten Atome (O, Cl, S) ähnelt.

Wenn hierbei der Grad der Ungesättigtheit eine Rolle spielt, so ist zu erwarten, daß die herabsetzende Wirkung in der Reihenfolge Carbonyl-sauerstoff, Äthersauerstoff, Methylgruppe abnimmt²⁴⁾, was tatsächlich zutrifft:

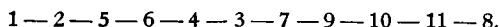


Das Tatsachenmaterial in den Tafeln 1 und 2 betrifft in erster Linie die Frage der räumlichen Entfernung der Atome in normalen Atom-Ketten der

²³⁾ J. C. Crocker, Journ. chem. Soc. London **91**, 593 [1907].

²⁴⁾ Diese Reihenfolge dürfte der allgemeinen chemischen Auffassung entsprechen. Durch die Studien von v. Baeyer u. Villiger z. B. ist der Nachweis erbracht, „daß das Sauerstoffatom in allen Formen, in denen es in organischen Verbindungen vorkommt, zur Salzbildung befähigt ist“ (s. J. Schmidt, Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs und Kohlenstoffs, Berlin 1904). „Die Klasse der Ketone ist durch die Leichtigkeit der Salzbildung ausgezeichnet“ (ebenda S. 23).

Fettderivate. Besonders eingehend hat A. Michael²⁵⁾ diese Frage diskutiert und für die räumliche Entfernung folgende Skala aufgestellt:



Die Schlußfolgerung, daß der Abstand 1—4 eine verhältnismäßig große Entfernung bedeute, widerspricht den obigen Ergebnissen. Deutlichkeits- halber stellen wir in Tafel 3 einige Fälle der relativen Minima zusammen.

Tafel 3.

	1	2	3	4	5		k_{β}
I.	R.O.	CH ₂ .	CH ₂ .	CO	O.CH ₃	1)	$k'_{sv} \times 10^4$ 14.7
II.	R.O.	CH ₂ .	CH ₂ .	O.	CO.CH ₃	5)	$k'_{sv} \times 10^4$ 48.3
III.	O:CR.	CH ₂ .	CO	O.R'		6)	$k'_{sv} \times 10^4$ 9.89
IV.	O:CR.	CH ₂ .	O	CO.R'		7)	$k'_{sv} \times 10^4$ 20.1
XVIII.	1	2	3	4	5	32)	$k'_{sv} \times 10^4$ 42.3
XIX.	CH ₃ .	CH ₂ .	CH ₂ .	CO	O.CH ₃	34)	$k'_{sv} \times 10^4$ 68

Beim Vergleich der k -Werte für I und III mit dem für XVIII und derselben Werte für II und IV mit dem für XIX bemerkt man, daß der Einfluß des Sauerstoffs in der β -Stellung, wovon die Entfernung zu der wahrscheinlichen Reaktionsstelle, in Kettengliedern ausgedrückt, 1—4 bzw. 5 ausmacht, keineswegs gering ist. Er ist umgekehrt groß, aber in negativer Richtung (Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit). Wenn die gegenseitige Entfernung der Substituenten je nach der Stärke des Einflusses geschätzt wird, so liegt der Substituent in der β -Stellung der Angriffstelle der Reaktion besonders nahe.

In hohem Grade überzeugend, was den überwiegenden Einfluß der β -Substituenten betrifft, wirkt das Verhalten der Glycerinsäure, indem ihre Reaktionsfähigkeit der der β -Oxy-propionsäure und nicht der der α -Verbindungen nahekommmt. Als Beleg sei folgende Zusammenstellung angeführt:

Methylester der	$k'_{sv} \times 10^4$ bei 25°
Glycerinsäure ^{2a)}	18.1
β -Oxy-propionsäure ²ⁱ⁾	16.2
α -Oxy-propionsäure ^{2a)} , Milchsäure	78.0
Glycolsäure ²ⁱ⁾	69.8
<i>n</i> -Buttersäure ¹³⁾	42.3

Besonders tief liegt das Minimum bei einigen Verbindungen vom Typus R.O.CH₂.CH₂X, z. B. bei R = CH₃.CO—, X = Cl^{13b)}:

$$k_{KT}^{20} \cdot 10^2 : k_{\alpha} : k_{\beta} : k_{\gamma} = (1079) : 1.79 : 158 = (1808) : 3.0 : 265.$$

Die auffallend geringe Reaktionsfähigkeit gewisser 2-Halogen-äther R.O.CH₂.CH₂X, R = CH₃, C₂H₅, konnte schon auf Grund qualitativer

²⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [N. F.] **60**, 331 [1899]. Die Skala des „Gesamteinflusses“ ist wie folgt: 1 — 2 — 3 — 5 — 6 — 4 — 7 — 9 — 10 — 11 — 8.

Angaben in der Literatur festgestellt werden²⁶⁾, und dieser Befund gab den ersten Anstoß zu weiteren Studien über äther-artige Verbindungen. Man könnte in bezug auf die Reaktionsfähigkeit der 2-Halogen-äther von einer besonderen Art „sterischer Hinderung“ sprechen²⁷⁾, und als analoger Umstand ist anzugeben, daß gewisse Reaktionen auch in diesem Falle ohne Schwierigkeit bzw. normal verlaufen²⁸⁾.

Die punktierte, vertikale Linie in der Tafel 3 gibt an, daß das Minimum durch Sauerstoff symmetrisch zur Bindungsstelle 4—5 hervorgerufen wird.

Bei den 2-Halogen-äthern, $R \cdot O \cdot \overset{1}{C}H_2 \cdot \overset{2}{C}H_2 \cdot \overset{3}{C}H_2 \cdot \overset{4}{C}H_2 \cdot X$, beträgt der Abstand im Reaktionsfähigkeits-Minimum 1—4. Die Analogie fordert, daß bei diesen Verbindungen die Nebervalenzen des Halogens X (mit punktierter Linie angedeutet) die ausschlaggebende Reaktions-Stufe (Addition?) bestimmen, etwa in der Weise, daß diese Valenzen bei genanntem Abstand der Liganden irgendwie koordinativ mehr oder minder abgesättigt werden (innermolekulare Ringbildung durch Nebervalenzkräfte, „Ringe höherer Ordnung“).

Die tatsächlichen Befunde, daß insbesondere koordinativ ungesättigte Atome auf einem bestimmten Abstand von der reaktiven Funktion (Abstand 1—4, 5 bzw. β -Stellung) ausgeprägte relative Minima gewisser „Affinitäts-Größen“ (Größen der Art A) in verschiedenen Lösungsmitteln hervorrufen, wurde schon früher²⁹⁾ durch die Arbeitshypothese von Ringen höherer Ordnung gedeutet und die Hypothese durch Literatur-Hinweise zu begründen versucht. Auf die vielen späteren Arbeiten über die zwischenmolekularen und innermolekularen Kräfte kann hier nicht eingegangen werden³⁰⁾. Nur einige diesbezügliche Umstände, die für oder gegen die Hypothese sprechen, seien nachstehend kurz berührt.

Gegen die Hypothese kann man u. a. einwenden, daß doch die γ - und δ -Verbindungen zur Bildung der bevorzugten 5- und 6-Ringe besonders

²⁶⁾ vergl. Palomaa, Dissertat. Helsinki 1908. So kann z. B. nach Baumstark, B. 7, 1174 [1874], der 2-Jod-äther, $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2J$, unverändert mit Kaliumhydroxyd-Lösung im Rohre auf 150° erhitzt werden (s. a. Demole, B. 9, 746 [1876]); er wird nach Henry, Bull. Soc. chim. France 44, 458 [1885] weder von Silberpulver beim Kochen noch von Natriumamalgam angegriffen. Ebenso wird nach M. Fileti u. A. de Gaspari, Gazz. chim. Ital. 27, II, 293 [1897], der Methyl-2-chloräthyl-äther, $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, weder beim Kochen mit Natrium oder Zink noch beim Erhitzen mit Natrium- oder Silberacetat auf 150° verändert.

²⁷⁾ Orientierende quantitative Versuche wurden von Karvonen, B. 42, 687 [1909], ausgeführt: mit tertiären Aminen (Pyridin, Tripropylamin) reagieren die 1-Halogen-äther unter Eiskühlung fast augenblicklich, der 2-Jod-äther, $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2J$, zeigte beim Erhitzen mit Tripropylamin auf 100° während 30 bis 60 Min. keine nachweisbare Reaktion.

²⁸⁾ Literatur bei Palomaa u. Kenetti, B. 64, 797 [1931], wo eine ausgiebige Synthese unter Anwendung von Malonsäure-estern beschrieben wird.

²⁹⁾ Palomaa, Ann. Acad. Scient. fenn. [A] 4, Nr. 2 [1913]; 10, Nr. 16 [1917]; B. 69, 1349 [1936].

³⁰⁾ Aus zusammenfassenden Arbeiten seien hier erwähnt: a) Briegleb, „Zwischenmolekulare Kräfte u. Molekülstruktur“, Stuttgart 1937; b) Waters, „Physical Aspects of Organic Chemistry“, London 1935. Hier wird z. B. den substituierten Glutarsäuren „coiled configuration“ zugeschrieben; c) A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, „Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung“, Leipzig 1931; d) W. Hüchel, „Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie“, Bd. 2, Leipzig 1935; e) Frankenburger, „Katalyt. Umsetzungen in homogenen und enzymatischen Systemen“, Leipzig 1937.

geneigt sind. Es scheint aber durchaus möglich, daß die Ringbildung außer durch Kondensation (Abspaltung von Wasser usw.) auch durch Addition, analog der Bildung von Molekül-Verbindungen, vor sich gehen kann. Je nach der Entstehungsweise werden bestimmte Ringe aus Verbindungen mit verschieden gelegenen Liganden gebildet, z. B. 5-Ringe bei Addition aus β -, bei Kondensation aus γ -Verbindungen. Wir kommen folglich zum Schluß:

Es besteht kein Widerspruch in den Ergebnissen, daß bei innermolekularer Kondensation die γ - und δ -Verbindungen, bei innermolekularer Addition hingegen die β - und γ -Verbindungen bevorzugt Ringe bilden, denn die Anzahl der Ringglieder wird in beiden Fällen die gleiche, nämlich 5 bzw. 6.

Dem Minimum bei β -Verbindungen am nächsten kommen im allgemeinen die Werte für γ -Verbindungen (Tafel 1), so daß die β - und γ -Verbindungen eine mehr oder weniger scharf abgegrenzte Gruppe bilden (sehr deutlich in der Reihe V sichtbar), ganz wie es die Ring-Hypothese voraussetzt.

Bedenken gegen die Hypothese erweckt die Schlußfolgerung, daß bei den Halogen-äthern, infolge des Minimums bei den 2-Halogen-äthern, ein bevorzugter 4-Ring vorkäme. Die 4-Ringe stehen aber in der Beständigkeit 5- und 6-Ringen nicht nach³¹⁾. So sind z. B. einige β -Lactame ebenso beständig wie die γ - und δ -Lactame. In der Monographie von Willgerodt³²⁾ wird mehreren aliphatischen Körpern Ringstruktur, mit Jod als Ringglied, zugeschrieben (S. 254—257). „Allerdings sei gleich bemerkt, daß die Zersetzlichkeit eines Rings nicht nur von der Gliederzahl, sondern auch ganz wesentlich durch seine Zusammensetzung bedingt ist“ (Staudinger, l. c., S. 59). Es ist denkbar, daß die Nebenvalenz-Kräfte hierbei einen wesentlichen Faktor darstellen, was in der Größe der Dipolmomente zum Ausdruck kommt. In dieser Hinsicht ist der Befund von Böeseken und Mitarbb.³³⁾, allerdings in der aromatischen Reihe, von Interesse, daß zwischen dem Halogen und der Äthergruppe eine ungewöhnlich starke innermolekulare Wirkung obwaltet³⁴⁾.

Wenn man die Temperatur-Koeffizienten der Reaktions-Geschwindigkeit für die α -, β -, γ - und δ -Verbindungen in Tafel 1 der XVI. Mitteil.³⁵⁾ vergleicht, so findet man, daß sie für die Veresterung unter sich und für die Verseifung unter sich innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind oder höchstens nur sehr wenig differieren. Daraus folgt aber, daß die in der bekannten Formel $k = \alpha \cdot e^{-q/RT}$ vorkommende Aktivierungsenergie q nicht das relative Minimum der Reaktionsfähigkeit der β -Verbindungen bedingen kann. Man hat es somit mit Reaktionen zu tun, deren bedeutend abweichende Geschwindigkeit ganz oder hauptsächlich durch die in der Aktionskonstante α enthaltenen Faktoren bestimmt ist. Nach Boltzmann soll sie von der Häufigkeit abhängen, mit welcher die empfindlichen Bezirke der Moleküle aufeinander treffen, also von der Größe und von der Orientierung der Moleküle

³¹⁾ Staudinger, „Die Ketene“, Stuttgart 1912, S. 58—59.

³²⁾ „Die organischen Verbindungen mit mehrwertigem Jod“, Stuttgart 1914.

³³⁾ Böeseken, Cohen Henriquez u. van der Spek, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 150 [1936].

³⁴⁾ Diesbezügliche Messungen mit den Halogen-äthern, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{X}$, von denen die Chloride, teilweise auch Bromide und Jodide, von $n = 1$ bis $n = 5$ (vergl. Palomaa u. Jansson, B. **64**, 1606 [1931] nunmehr in reiner Form und in genügender Menge vorliegen, sowie mit einigen anderen Reihen äther-artiger Verbindungen beabsichtige ich auszuführen, wenn es mir gelingt, die erforderlichen Hilfsmittel zu bekommen.

³⁵⁾ B. **68**, 888 [1935].

beim Stoß [vergl. Hückel^{30a)}, S. 205]. Da sich die Veresterungs-Geschwindigkeit in methylalkoholischer Lösung von *n*-Buttersäure bis Stearinsäure nicht nachweisbar ändert³⁰⁾, kommt die Molekülgröße als mitwirkender, wesentlicher Faktor kaum in Betracht. Als weiterer Beleg sei die Geschwindigkeit der sauren Verseifung der Ester R.O.CH₂.CH₂.O.CHO, des Ameisensäure-esters, des Äthylenglykols und dessen Monoäthers, angeführt^{3d, 3e)}:

R→	H	CH ₃	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇
k' _{sv} · 10 ³ ...	121	121	124	122

Diese Werte sind praktisch als gleich anzusehen. Es ist möglich, daß nicht einmal die Reaktionsfähigkeit der niederen Fettsäuren von der Molekülgröße in höherem Grade beeinflußt wird, obwohl die Temperatur-Koeffizienten der Veresterung und der Verseifung unverändert bleiben, denn die Konstanten sind wegen anderer Faktoren nicht vergleichbar. Die Ameisensäure nimmt eine Sonderstellung ein, indem das Gleichgewicht zwischen der Veresterung und Verseifung ganz erheblich zugunsten der letzteren verschoben ist³ⁱ⁾ und, wie bei der Äther-Hydrolyse, $k_{\text{CH}_3} < k_{\text{C}_2\text{H}_5}$ ist^{3a)}. Bezüglich der *n*-Buttersäure wurde dargelegt, daß die CH₃-Gruppe als β -Substituent stark herabsetzend auf die Geschwindigkeit wirkt.

Aus der Gleichung für die Reaktions-Geschwindigkeit *k* folgt, daß die Reaktion, die mit größerer Geschwindigkeit abläuft, den kleineren Temperatur-Koeffizienten hat, und daß der Reaktion mit größerem Temperatur-Koeffizienten eine größere Aktivierungs-Energie entspricht (Hückel, l. c., S. 207). Wenn man berücksichtigt, daß beim Übergang von Essigsäure zu Ameisensäure z. B. die $k_{\text{e}}^{25^\circ} \times 10^4$ -Größe von 221 auf 2730 steigt, die Temperatur-Koeffizienten $k_{\text{e}}^{25^\circ}/k_{\text{e}}^{30^\circ} = 2.12$ bzw. 2.22 gleich ausfallen³ⁱ⁾, und daß bei den [Äther-alkohol]-estern (Tafel 1, II. 5) beim Übergang von k_{β} zu k_{α} die $k'_{\text{sv}} \cdot 10^3$ -Größe von 4.83 zu 143 [148^{20b)}] steigt, der Temperatur-Koeffizient, anstatt zu fallen, von rund 2.5³⁷⁾ auf 3.34^{20b)} steigt, und folglich ebenso die Aktivierungs-Energie, so hat man wohl den Widerspruch darin zu suchen, daß sich das chemische Verhalten wie in einigen schon angegebenen Fällen ändert. Dieser Sachverhalt, verbunden mit abnorm hoher (oder niedriger) Reaktions-Geschwindigkeit, scheint in den extremen Fällen vorzuliegen, in denen der Substituent der Reaktionsstelle in der Atom-Kette am nächsten steht.

Wenn man die Molekülgröße aus obigen Gründen als wesentlichen Faktor außer acht läßt, so kommen von den in der Aktions-Konstante steckenden Faktoren solche in Betracht, die mit den Begriffen „empfindlicher Bezirk“, „Orientierung“, „Abschirmung“ usw. umschrieben werden. Diese sind mit der Arbeitshypothese von „Ringem höherer Ordnung“³⁸⁾ verträglich³⁹⁾.

³⁰⁾ vergl. Palomaa u. Siitonen, B. 69, 1340 [1936], daselbst Zahlenmaterial und Literatur. ³⁷⁾ Salmi, Dissertat., Turku 1932.

³⁸⁾ Ebenso wie man nach einer von Berzelius herrührenden und von A. Werner akzeptierten Ausdruckweise Verbindungen von erster und höherer Ordnung besitzt (A. Werner, „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete d. anorgan. Chemie“, 2. Aufl. 1909, S. 25), muß man neben den eigentlichen Ringkörpern auch solche „höherer“ Ordnung annehmen^{3a)}.

³⁹⁾ Die gegenseitige Absättigung der Nebervalenzen, wodurch ringähnliche Konfigurationen entstehen, soll für den Zusammenhang der Farbe und Konstitution, für die Bildung sog. innerer Komplexsalze usw. maßgebend sein. In dieser Hinsicht sowie bezügl. der Ansichten über Molekülform und Reaktions-Geschwindigkeit sei auf die Sammelwerke hingewiesen.

Diese Hypothese kann einigermaßen das abweichende Verhalten der „Affinitätsgrößen“ der Art B verständlich machen, wenn man nämlich zwischen den Atomen und Bindungen unterscheidet, die in den Ringen als Ringbildner auftreten, und zwischen solchen, die daran von außen angeknüpft sind. Eine innermolekulare Ringbildung durch Nebervalenz-Kräfte ist offenbar der Komplexbildung infolge zwischenmolekularer Kräfte an die Seite zu stellen, und es ist anzunehmen, daß beide die anschließenden Atome beweglicher machen und z. B. die elektrolytische Dissoziation erhöhen⁴⁰⁾. Tafel 4 enthält eine Zusammenstellung einer A-Größe, k_{sv} = Geschwindigkeit der sauren Verseifung bei 25°, und zweier B-Größen, k_{av} = Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung bei 15°, $K = 10^{2k}$ = elektrolytische Dissoziationskonstante bei 25°, alle in wäßrigen Lösungen bestimmt, für gewisse [Äthersäure]-ester (XXIV), Äthersäuren (XXV), [Ätheralkohol]-ester (XXVI) sowie für normale aliphatische Säuren und Ester (XXVII—XXIX).

Tafel 4.

		n = 1 (α)	n = 2 (β)	n = 3 (γ)	n = 4 (δ)	Literatur
XXIV. CH ₃ .O.[CH ₂] _n .CO.O.CH ₃	A) $k_{sv} \times 10^8$	3.73	1.47	3.39	3.92	3a)
	B) k_{av}	ca. 55	5.05	4.61	3.85	41)
XXV. CH ₃ .O.[CH ₂] _n .CO ₂ H	B) $K \times 10^3$	29.4	3.46	2.11	1.91	42)
XXVI. CH ₃ .O.[CH ₂] _n .O.CO.CH ₃	A) $k_{sv} \times 10^3$	143	4.83	5.74	—	3a)
	B) k_{av}	15.55	6.20	3.51	—	41)
XXVII. H.[CH ₂] _n .CO.O.CH ₃	A) $k_{sv} \times 10^3$	6.80	7.24	4.23	4.41	3a) 15)
	B) k_{av}	3.4	3.1	1.92	—	43)
XXVIII. H.[CH ₂] _n .CO ₂ H	B) $K \times 10^3$	1.79	1.36	1.58	1.51	44)
XXIX. H.[CH ₂] _n .O.CO.CH ₃	A) $k_{sv} \times 10^3$	6.80	6.58	6.80	6.60	3a)
	B) k_{av}	5.6	3.3	3.0	2.8	45)

Das Vorliegen von 2 Gruppen, A und B, je nachdem die Werte durch Sauerstoff als Substituent in der Atom-Kette erniedrigt oder erhöht werden und ein relatives Minimum aufweisen oder nicht, ist aus der Zusammenstellung deutlich zu ersehen. Für die allgemeine Bedeutung dieses Befundes spricht u. a. der Umstand, daß das Sauerstoffatom die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung k_{av} (XXVI, B) auch auf der Seite der Alkoholkomponente um so mehr erhöht, je näher es sich an der Stelle der reaktiven

⁴⁰⁾ vergl. z. B. Wintgen, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **74**, 290 [1912], „Besonders die aus hydroxylierten organischen Säuren hervorgehenden Komplexe sind ohne Ausnahme stärkere Säuren als ihre Komponenten“.

⁴¹⁾ Palomaa, Ann. Acad. Scient. fenn. (A) **5**, Nr. 4, [1914].

⁴²⁾ Palomaa, Ann. Acad. Scient. fenn. (A) **3**, Nr. 2 [1911].

⁴³⁾ Ungefähre Werte, aus den Konstanten von Rankin, Intern. crit. Tabl. VII, 133, für die Äthylester bei 0° bestimmt, mit Temp.-Koeffizient $2/\sqrt{2} = 2.8$ für 15° berechnet. Aus der Konstante $k_{av}^{25} = 6.76$ nach Terry u. Stieglitz, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2220 [1927], erhält man $k_{av}^{15} = 3.38 = 6.76/\sqrt{2}$.

⁴⁴⁾ Einer unveröffentlichten Arbeit entnommen.

⁴⁵⁾ Aus den k_{av}^{20} -Werten von Smith u. Olsson, Ztschr. physik. Chem. **118**, 102 [1925], durch Division mit $\sqrt{2}$ berechnet. Aus den Durchschnittswerten von Skrabal u. Hugetz, Monatsh. Chem. **47**, 34 [1926], berechnen sich für Methyl- und Äthylacetat 5.4 bzw. 3.2.

Funktion befindet, also unabhängig von der Säure-Komponente, die ja dieselbe bleibt. Demnach ist der primäre Faktor nicht etwa die Stärke der beteiligten Säure, sondern ein Faktor (etwa der Katalysator?), dessen Einfluß je nach der Stellung des Sauerstoffatoms verschieden ist.

Man kann auch die Frage aufwerfen, ob das Minimum nicht durch Verschiebung des Gleichgewichts vorgetauscht wird. Eine Verschiebung und sogar eine sehr erhebliche findet tatsächlich von den α -Verbindungen an aufwärts statt, indem das Gleichgewicht zwischen Veresterung und Verseifung $K = k_e/k_{sv}$ in wäßrig-methylalkoholischer Lösung (Mol.-Verh. 1 : 1) bei 25° folgendermaßen verändert wird⁴⁶⁾:

$$K_\alpha = \sim 3 : 1 \rightarrow K_{\beta,\gamma,\delta} = 5 : 1.$$

Daraus folgt, daß die Werte der Geschwindigkeits-Konstanten in den Grenzen von k_α bis k_δ nicht nur von der innermolekularen Fernwirkung abhängen, sondern auch durch das Medium in verschiedener Weise beeinflusst werden. Aber das Minimum tritt dessen ungeachtet bei den reziproken, durch Salzsäure katalysierten Reaktionen ungefähr gleich ausgeprägt hervor. Folgende Zusammenstellung der Relationen $k_\alpha : k_\beta : k_\gamma : k_\delta$, mit $k_\beta = 3.0$, für die Veresterungs- und Verseifungs-Konstanten k_{sv} und k_e der Reihen I und V verdeutlicht das Gesagte:

		$k_\alpha : k_\beta : k_\gamma : k_\delta$				
I.	R. O. [CH ₂] _n . CO ₂ (H, CH ₃)	2) k_{sv}	11.5	3.0	8.4	9.0
		3) k_e	6.3	3.0	7.6	8.3
V.	RO ₂ . C. [CH ₂] _n . CO ₂ R	9) k_e	7.2	3.0	4.6	11.6
		8) k_{sv}	18.1	3.0	3.8	8.9

Befremdend wirkt in gewisser Hinsicht der Schluß, daß der Malonsäure, die auf Grund der Stellung der Sauerstoffatome in der Kette eine β -Verbindung ist und dementsprechend das relative Minimum aufweist, eine ringförmige Konfiguration mit besonders naheliegenden Carboxylgruppen zukäme. Dadurch würde z. B. den schönen Ergebnissen Bjerrums⁴⁷⁾ über die rechnerische Behandlung der elektrolytischen Dissoziations-Konstanten der Oxalsäure-Reihe der Boden entzogen. Man darf aber, wie schon bei der Äthersäure-Reihe, sehr bezweifeln, ob die „Affinitäts-Größen“ auch hier wegen der hochgradigen und variierenden Medium-Wirkung vergleichbare eindeutige Funktionen der innermolekularen Kräfte zwischen zwei Liganden darstellen. Für die Gleichgewichts-Konstanten $K = k_e/k_{sv}$, bei 25° in Wasser-Methylalkohol-Lösung (Mol.-Verh. 1 : 0.446) ermittelt, erhält man von Oxalsäure (α) bis Adipinsäure (ϵ) folgende Werte:

$$K_\alpha = 0.80, K_\beta = 2.0, K_\gamma = 2.4, K_\delta = 2.6, K_\epsilon = 2.64.$$

Trotz der großen Verschiebung des Gleichgewichts beim Übergang von K_α zu K_β zugunsten der Veresterung ist das Minimum für die beiden reziproken Reaktionen bei der β -Verbindung (Malonsäure) annäherungsweise gleich ausgeprägt (vergl. oben V, 8, 9). — Es sei jedoch hinzugefügt, daß die nähere Untersuchung der Wirkung des Mediums noch aussteht⁴⁸⁾.

⁴⁶⁾ B. 69, 1343 [1936].

⁴⁷⁾ Ztschr. physik. Chem. 106, 219 [1923].

⁴⁸⁾ Die theoretische Behandlung wird noch verwickelter, wenn man nach Markownikow, A. 146, 345 [1868], van't Hoff, Ansichten über organ. Chem. I, 284, II, 252 [1881], Michael, Journ. prakt. Chem. [2] 60, 331 [1899] usw., der Ansicht ist, daß die Gesamtverwandtschaft, welche zwischen zwei Atomen im Molekül besteht, in eine mittelbare, durch direkte Bindung oder durch andere Atome vor sich gehende und in eine unmittelbare, räumliche Wirkung zerfällt.

Auf Grund der besprochenen Befunde und unabhängig davon, wie sie durch Analogieschlüsse und Hypothesen erklärt werden können, verdienen 1) die Aufteilung der „Affinitätsgrößen“ in zwei Gruppen (eine zusammenfassende ältere Benennung), 2) die Einordnung der Reaktionen nach dem chemischen Verhalten und 3) das Vorkommen des relativen Reaktions-Minimums bei den β -Verbindungen⁴⁹⁾ (in erweitertem Sinne) eine besondere Beachtung, weil die Voraussage vielleicht nicht zu gewagt ist, daß gerade diese Minima ein Mittel darbieten, um den gegenseitigen innermolekularen Einfluß der Atome und Atomgruppen unter vergleichbaren Umständen zahlenmäßig, etwa wie mit Hilfe einer empfindlichen Waage, fassen zu können.

80. Jan van Alphen: Über die Polymorphie des Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äthers.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Reichs-Universität zu Leiden, Holland.]
(Eingegangen am 23. Dezember 1937.)

Die HHrn. Funakubo und Matsui haben kürzlich den Triphenyl-*p*-tolyl-äther hergestellt¹⁾ und finden nur die Modifikation vom Schmp. 114°. Sie meinen, daß die von mir gefundene Modifikation vom Schmp. 81⁰²⁾ nur Triphenylmethyl-äthyläther gewesen sei. Ich möchte daher feststellen:

1) Bevor der rohe Äther aus Alkohol umkrystallisiert wurde, war geprüft worden, daß er chlorfrei war und also sicher kein Triphenyl-chlor-methan enthielt. 2) Der Äther, Schmp. 81°, gab bei der Hydrolyse *p*-Kresol und Triphenylcarbinol. 3) Er schmolz, mit Triphenylmethyl-äthyläther gemischt, bei 68—69°, gab also eine Schmp.-Depression von ungefähr 13°. 4) Der Äther konnte in eine Form vom Schmp. 95° und diese wieder durch Impfen in die Form vom Schmp. 81° verwandelt werden. 5) Durch Impfung mit einer Spur der Form vom Schmp. 114° erhöhte sich der Schmp. beider Formen auf 114⁰³⁾.

Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äther ist also trimorph (Schmp. 84°, 95°, 114°), obwohl die HHrn. Funakubo und Matsui die niedriger schmelzenden Formen nicht erhalten konnten⁴⁾.

⁴⁹⁾ Die β -Verbindungen scheinen auch in anderer Hinsicht Überraschungen mit sich zu bringen. Im hiesigen Laboratorium hatte Lektor R. Ceder (Annal. Universität. Aboensis (A) II, Nr. 4 [1926]), gelegentlich bei einigen Schmelzpunktsbestimmungen das Trübwerden zweier Malonsäure-ester beobachtet. Bei Wiederholung der Versuche mit mehreren Malonsäure-estern ist diese Beobachtung von Frl. stud. Irma Mikkilä bestätigt worden. Die homologen Dicarbonsäure-ester zeigen diese Erscheinung nicht. Die Arbeit wird mit einfachen Hilfsmitteln fortgesetzt. Eine merkwürdige Erscheinung trat weiter bei Vakuumdestillation eines β -Alkoxy-propionsäure-esters im direkten hellen Sonnenlicht ein: ein sonst leicht destillierbares Präparat wurde dabei in eine klare undestillierbare Masse verwandelt.

1) B. 70, 2440 [1937]; P. Schorigin, B. 60, 2370 [1927]; 61, 2519 [1928].

2) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 287 [1927] (C. 1927 II, 562); B. 61, 276 [1928].

3) B. 63, 95 [1930], Fußnote 13.

4) vergl. dazu auch J. van Alphen, B. 63, 94 [1930]; 64, 1819 [1931] und betr. weitere Beispiele von dimorphen Verbindungen: J. van Alphen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51, 179, 361, 453 [1932].