

## 94. Vielgliedrige heterocyclische Verbindungen. IX<sup>1)</sup>.

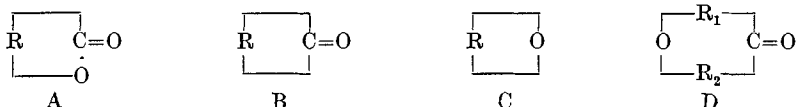
### Vielgliedrige cyclische Oxyde und Oxidoketone

von M. Stoll und W. Scherrer.

(28. V. 36.)

Wie bekannt, besitzen 14- bis 17-gliedrige Lactone<sup>2)</sup>, cyclische Ketone<sup>3)</sup>, Carbonate<sup>4)</sup> und Formale<sup>5)</sup> einen ausgesprochenen Moschusgeruch. Die Note und auch die Stärke dieses Geruchs variieren jedoch sowohl innerhalb als auch zwischen den verschiedenen homologen Reihen.

So besitzen z. B. die Lactone A einen feineren und zudem noch stärkeren Geruch als die entsprechenden Ketone B mit der gleichen Kohlenstoffzahl. Das ätherartig gebundene Sauerstoffatom der Lactongruppe scheint somit einen günstigen Einfluss auf den Geruch zu besitzen, und es erschien uns interessant, auch die Gerüche der Oxyde C und Oxidoketone D kennenzulernen.



Vielgliedrige cyclische Oxyde sind bisher noch nicht dargestellt worden. Wie A. Franke und Mitarbeiter<sup>6)</sup> gezeigt haben, führt die Wasserabspaltung bei langkettigen diprimären Glykolen mittelst Schwefelsäure stets zu einem Gemisch von 1,4- und 1,5-Oxyden. Auch soll nach den gleichen Forschern die bei 1,5-Ketolen glatt verlaufende Cyclisierung bei 1,7- und 1,8-Ketolen vollständig versagen. Wie man aus der Bildungsleichtigkeit von 7- und 8-gliedrigen Lactonen entnehmen kann<sup>7)</sup>, ist das Versagen der obigen Reaktion bei der genannten Kettenlänge ganz normal. Aus dem gleichen Grunde ist es deshalb gar nicht ausgeschlossen, dass sich höhergliedrige Ketole in geeigneter Verdünnung dennoch cyclisieren lassen werden.

Wir haben die Synthese der vielgliedrigen cyclischen Oxyde auf zwei verschiedenen Wegen verwirklicht.

<sup>1)</sup> VIII. Mitt. Helv. **18**, 1087 (1935).

<sup>2)</sup> M. Stoll und A. Rouvé, loc. cit. <sup>1)</sup>.

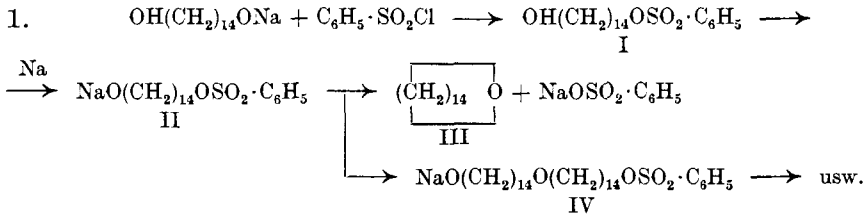
<sup>3)</sup> L. Ruzicka, M. Stoll und H. Schinz, Helv. **9**, 249 (1926).

<sup>4)</sup> J. W. Hill und W. H. Carothers, Am. Soc. **55**, 5039 (1933).

<sup>5)</sup> J. W. Hill und W. H. Carothers, Am. Soc. **57**, 925 (1935).

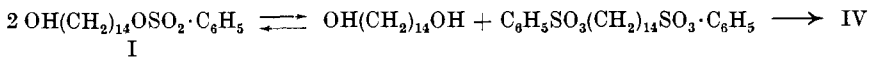
<sup>6)</sup> M. **66**, 406 (1935).

<sup>7)</sup> M. Stoll und A. Rouvé, l. c.

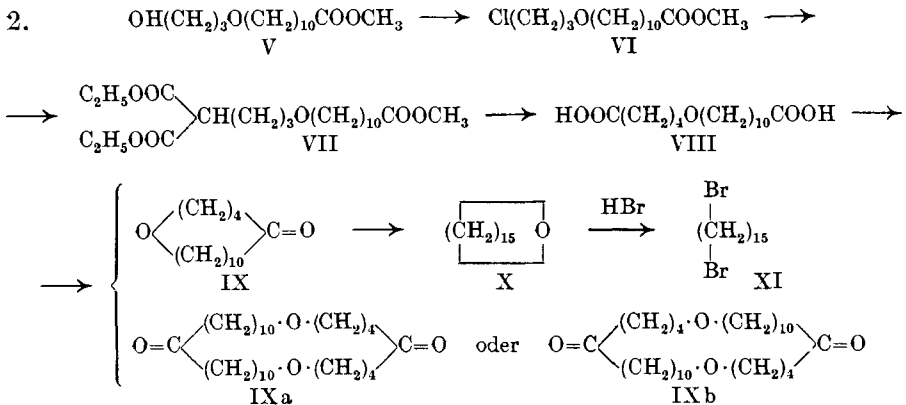


Die Mononatriumverbindung des Tetradecan-1,14-diols wurde mit einer äquivalenten Menge Benzolsulfonsäurechlorid umgesetzt. Der entstandene Monobenzolsulfonsäure-ester I wurde hierauf nach vorausgegangener Reinigung in stark verdünnter siedender Benzollösung mit sehr fein verteiltem Natrium in seine Natriumverbindung II verwandelt, welche teilweise unter Bildung von benzolsulfonsaurem Natrium in das 1,14-Oxido-tetradecan III überging.

Da diese Ringschlussreaktion vom Umsatz des in sehr verdünnter Lösung vorliegenden Mono-esters I mit ungelöstem Natrium abhängig ist, so musste zum vorneherein mit einer schlechten Cyclisationsausbeute gerechnet werden. Da nämlich die Verbindung II nur sehr langsam entstehen konnte, so hatte der Mono-ester I reichlich Zeit, um Nebenreaktionen wie z. B. die folgende Umesterungsreaktion einzugehen.



Solche und noch andere Nebenreaktionen entzogen der eigentlichen Ringschlussreaktion so viel vom Ausgangsprodukt, dass schliesslich die Ausbeute an 1,14-Oxido-tetradecan nicht viel mehr als etwa 5% des verbrauchten Diols betrug. Der Rest bestand aus höhermolekularen, schwefelhaltigen Substanzen, die nicht weiter untersucht wurden.



Durch Umwandlung des Äther-oxy-esters V<sup>1)</sup> in sein Chlorid VI und darauf folgende Kondensation mit Natriummalonester stellten wir den Äther-tricarbonsäure-ester VII her. Die daraus gewonnene Äther-dicarbonsäure VIII wurde nach der bekannten Salzmethode zum 1,15-Oxido-pentadecanon-5 IX cyclisiert und letzteres durch Reduktion seines Semicarbazons in das 1,15-Oxido-pentadecan X überführt.

Die Konstitution des Oxyds X wurde durch Überführung in das entsprechende 1,15-Dibrompentadecan vom Smp. 28,4—28,6<sup>0 2)</sup> bewiesen.

In Tabelle I haben wir die physikalischen Konstanten der beiden ersten vielgliedrigen Polymethylenoxyde zusammengestellt.

Tabelle I.

	Sdp. 0,01	Smp.	$d_4^{20}$ 4)	$M_D$ Ber.	Gef.	$E\Sigma_D$
1,14-Oxido-tetradecan . . . . .	60—61 <sup>0 3)</sup>	32-33 <sup>0</sup>	0,8945	66,29	65,82	—0,22
1,15-Oxido-pentadecan . . . . .	90—92 <sup>0</sup>	26-27 <sup>0</sup>	0,8884	70,91	70,45	—0,20

Der Unterschied in der Dichte zwischen dem Lacton der Tetradecanol-14-säure-1 und dem Cyclo-tetradecan beträgt bei 20<sup>0</sup> 0,961 — 0,863 = 0,098<sup>5)</sup>, derjenige zwischen dem Cyclo-tetradecanon und dem Cyclo-tetradecan 0,931 — 0,863 = 0,068<sup>5)</sup>. Das ätherartig gebundene Sauerstoffatom der Lactongruppe erhöht somit die Dichte um 0,030, während das Sauerstoffatom des Oxyds die Dichte um 0,031 erhöht. Die Lactongruppe benötigt somit etwa den gleichen Raum, als sich aus der Summe der Raumbeanspruchungen der einzelnen Keton- und Äthergruppe ergeben müsste. Das gleiche geht auch aus einem Vergleich der Dichten des Oxido-ketons IX und dem ihm isomeren Exaltolid hervor. Beim 1,15-Oxido-pentadecan ist die Übereinstimmung vollständig.

Tabelle II.

	Sdp. 0,05	Smp.	$d_4^{20}$	$M_D$ Ber.	Gef.	$E\Sigma_D$
Oxido-keton IX . . . . .	120-121 <sup>0</sup>	<0 <sup>0</sup>	0,9550	70,92	70,78	—0,14
Exaltolid . . . . .	118-120 <sup>0</sup>	31-32 <sup>0</sup>	0,9520	70,92	70,55	—0,15

<sup>1)</sup> M. Stoll und A. Rouvé, l. c.

<sup>2)</sup> Chuit und Hausser geben dafür den Smp. 27—27,5<sup>0</sup> an.

<sup>3)</sup> Sehr langsam destilliert.

<sup>4)</sup> Umgerechnet aus den Zahlen des exp. Teils mit Hilfe der bei den Lactonen bestimmten  $D d/1 = 0,00067$ .

<sup>5)</sup> Helv. 13, 1158—1161 (1930).

*Der Geruch.*

Die Oxyde zeichnen sich wider die Erwartung als sehr schwach riechende Körper aus. Trotzdem ist der Geruch auch hier wieder ganz ausgesprochen moschusartig und erreicht beim 1,15-Oxidopentadecan eine relativ feine Note, während er beim 1,14-Oxidotetradecan etwas herber ist.

Interessant ist der Geruch des Oxido-ketons IX. Obschon der Körper dem Exaltolid isomer ist, so sind seine Geruchseigenschaften total verändert. Der Moschusgeruch ist zwar immer noch ungeschwächt vorhanden, doch ist die Note stark süsslich und zugleich etwas fettiger geworden und erinnert leise teilweise an Vanillin und teilweise an Undeca-lacton.

**Experimenteller Teil.**

*Darstellung von aktivem Natriumpulver.*

Kleine Natriumstückchen wurden in einem zylindrischen Gefäss, das mit Äther-Kohlendioxydschneegemisch gekühlt war, mit Toluol überschichtet. Dann wurde über Kaliumhydroxyd und Natrium vollständig getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet und das Natrium in Lösung gebracht. Nun wurde das Ammoniak unter starkem Rühren langsam verdampft, wobei sich das Natrium in ganz feinen, äusserst reaktionsfähigen Krystallen ausschied, welche sich beim Stehen der Toluollösung nur sehr langsam zu Boden setzten.

Zur Natriumgehaltsbestimmung wurde die Natrium-Toluolaufschlammung durch Durchleiten von absolut trockenem Stickstoff in der Wärme von den letzten Spuren Ammoniak befreit, das Natrium mit Alkohol und Wasser zerstört und die gebildete Natronlauge unter Verwendung von Methylorange titriert.

Dort, wo das Natrium neben Natriumalkoholat bestimmt werden musste, wurde der bei der Zersetzung mit Alkohol und Wasser entstehende Wasserstoff in einem Azotometer aufgefangen und so gemessen. Beide Methoden gaben übereinstimmende Resultate.

*Mono-benzolsulfonsäure-ester des Tetradecan-1,14-diols. I.*

11,3 g Tetradecan-1,14-diol, gelöst in 800 cm<sup>3</sup> absoluten Benzols, wurden mit 124,5 g Toluol-Natriumsuspension (= 1,135 g Natrium) unter starkem Rühren am Rückfluss in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre erhitzt. Die Analyse kleiner Proben zeigte, dass der Umsatz nach 18 Stunden 75%, nach 48 Stunden 86%, nach 64 Stunden 88% und nach 112 Stunden 90% betrug. Nun wurde innert einer Stunde eine Lösung von 9,2 g Benzolsulfonsäurechlorid in 50 cm<sup>3</sup> absoluten Benzols unter starkem Rühren zugetropft und hierauf noch eine weitere Stunde am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurde durch Filtration 2,7 g Natriumchlorid abgetrennt. Das klare Filtrat wurde auf 0° abgekühlt und mit einer Spur Glykol geimpft. Dadurch gelang es, 2,9 g nicht in Reaktion getretenes

Glykol abzutrennen (Smp. 85—86°). Das Filtrat wurde mit Sodalösung und Wasser gut gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Petroläther erhielt man schliesslich 8,8 g eines bei 47—48° schmelzenden Körpers, dessen Analyse dem gesuchten Mono-ester I entsprach.

$C_{20}H_{34}O_4S$ I	Ber. C 64,86 H 9,18 S 8,66%	VZ. 151
	Gef. „ 65,10 „ 9,37 „ 8,25; 6,00 <sup>o</sup> 1)	„ 148

### *Cyclisation.*

Ein 15-Liter-Rundkolben wurde mit einem guten Rührer, welcher in einem Rückflusskühler gelagert war, einem Tropftrichter, einem Gas-Zu- und Ableitungsrohr und einem Einfüllstutzen versehen. In den Kolben gab man 12 Liter zweimal über Natrium destilliertes Benzol und destillierte zunächst zwei Liter davon weg. Zu den verbleibenden 10 Litern gab man 90,5 g Toluol-Natriumsuspension, entsprechend 1,077 g Natrium (somit 25% Überschuss) und erhitze wieder zum Sieden. Nun wurde unter kräftigem Rühren und Sieden innerhalb 145 Stunden eine Lösung von 13,3 g des obigen Sulfonsäure-esters I in 1000 cm<sup>3</sup> absolutem Benzol zugetropft. Die ganze Operation wurde natürlich in einer absolut trockenen Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Nach 168-stündigem Kochen wurde der Versuch abgebrochen. Man liess über Nacht stehen und filtrierte dann von einem grauen, schwefelhaltigen Bodensatz ab. Dieser wog nach dem Trocknen 7,1 g (A).

Das klare Filtrat wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Dabei krystallisierte das durch Umesterung entstandene Glykol aus. Insgesamt konnte davon 2,5 g vom Smp. 77—82° isoliert werden. Die vereinigten Filtrate wurden zur Trockne verdampft und mit leichtem Petroläther in 2,1 g unlösliche, stark schwefelhaltige, bei 40—60° schmelzende (B) und 1,9 g lösliche Teile zerlegt (C).

Die Fraktion (A) bestand aus unverbrauchtem Natriumpulver, bzw. Natronlauge und Natriumcarbonat, aus der Natriumverbindung des Monoesters II und aus Natriumbenzolsulfonat. Durch die Luftfeuchtigkeit und beim Trocknen wurde der Ester durch das Alkali ziemlich vollständig verseift, so dass man durch kontinuierliche Extraktion mit heissem Benzol noch 2,1 g Glykol isolieren konnte. Der in Benzol unlösliche Teil bestand aus Carbonat und Natriumbenzolsulfonat und war daher in Wasser leicht löslich.

Die Fraktion (B) enthielt die polymeren Reaktionsprodukte, welche im Hochvakuum bei 0,18 mm bei 180—230° wenig schwefelhaltige Destillationsprodukte lieferten. Die Hauptmenge war nicht destillierbar. Aus dem Rückstand konnte nach dem Verseifen noch

<sup>1)</sup> Die Schwefelbestimmung lieferte leicht zu tiefe Werte.

0,4 g Glykol gefasst werden. Dies zeigt, dass in der Fraktion (B) noch unverbrauchter Sulfonester I vorgelegen hatte.

Die Fraktion (C) musste das gesuchte 1,14-Oxido-tetradecan III enthalten. Durch Destillation in einem kleinen Spiralkölbchen wurde sie in folgende Fraktionen zerlegt:

1) Sdp.  $_{0,1\text{ mm}}$  70—90°, 0,4 g; 2) 105—110°, 0,2 g; 3) 150—200°, 0,45 g; 0,8 g

Alle Fraktionen waren bis auf den Rückstand schwefelfrei. Die ersten beiden Fraktionen wurden nochmals destilliert (Druck 0,02 mm).

1) 55—64°, 0,03 g; 2) 60—61° (66°), 0,1 g; 3) 66—(90)°, 0,1 g; 4) 87—110°, 0,8 g

Die Hauptmenge sott somit je nach der Destillationsgeschwindigkeit zwischen 60 und 70°. Wie eine Orientierungsanalyse zeigte, befand sich das gesuchte Oxyd in der Tat in der Fraktion 2).

$C_{14}H_{28}O$ III	Ber. C 79,16	H 13,30%
	Gef. „ 79,41	„ 12,95%

Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz auf 0° abgekühlt, wobei sie vollständig erstarrte. Nun wurde sie quantitativ auf eine kleine gekühlte Glasfritten-nutsche gebracht und auf der Zentrifuge bei 10—12° in flüssige und feste Teile zerlegt.

Feste Teile: rein weisse Blättchen Smp. 31,5—33°.

$C_{14}H_{28}O$ III	Ber. C 79,16	H 13,30%
	Gef. „ 78,85	„ 13,50%

$d_4^{42} = 0,8798$ ;  $n_D^{42} = 1,4580$ ;  $M_D$  Ber. für  $C_{14}H_{28}O$  66,39; Gef. 65,82

Flüssige Teile: farblos Sdp. 0,02 mm 60—61°.

Gef. C 79,45 H 13,46%

$d_4^{21,5} = 0,9042$ ;  $n_D^{21,5} = 1,4723$ ;  $M_D$  Gef. 65,76

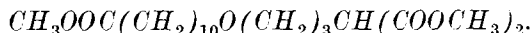
#### *Chlorid-äther-säure-ester VI. $CH_3OOC(CH_2)_{10}O(CH_2)_3Cl$ .*

97,8 g des entsprechenden Carbinols V, dargestellt nach der Vorschrift von *Stoll* und *Rouve*<sup>1)</sup>, wurden in einem Gemisch von 155 cm<sup>3</sup> Methylalkohol und 67,8 g absolutem Pyridin gelöst, auf 0° abgekühlt und zunächst bei dieser Temperatur die Hälfte einer Lösung von 93,5 g Thionylchlorid in 155 cm<sup>3</sup> Chloroform innerhalb einer Stunde zugetropft. Die zweite Hälfte wurde ebenfalls innert einer Stunde zugetropft, jedoch bei 20°. Zum Schluss wurde das Chloroform abdestilliert und der Rückstand wieder bei 0° unter Rühren mit Äther und 300 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden die 88,7 g Rohchlorid in einer *Widmer*-Kolonnen rektifiziert und eine unter 0,2 mm Druck bei 145—147° übergehende Fraktion abgetrennt. Ausbeute 72,8 g.

VI.  $C_{15}H_{29}O_3Cl$  Cl Ber. 12,12 Gef. 11,83%

<sup>1)</sup> Helv. 18, 1124 (1935).

*Äther-tricarbonsäure-ester VII.*



14,65 g des obigen Chlorids VI wurden auf die übliche Weise mit überschüssigem Natrium-malonester kondensiert. Das Reaktionsprodukt wurde bei 0,05 mm Druck fraktioniert destilliert.

1) 121—130° 4,0 g; 2) 130—172° 1,5 g; 3) 172—175° 11,9 g; R 1,4 g

Fraktion 1 bestand, wie eine Chlorbestimmung zeigte, aus unverändertem Chlorid (11,16% Cl). Fraktion 3 war der gesuchte Ester VII.

$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_7$	VII	Ber. C 63,41	H 9,68%	VZ. 404
		Gef. „ 63,78	„ 9,90%	„ 397
$d_4^{20,5} = 0,9974; n_D^{19,5} = 1,4474$				

*Äther-dicarbonsäure VIII. HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOH.*

10,9 g des obigen Tricarbonsäure-esters wurden zunächst zu der entsprechenden bei 73—76° schmelzenden, in Äther leicht und in Benzol schwerlöslichen, Tricarbonsäure verseift. 9,3 g der letzteren wurden zur Kohlendioxydabspaltung im Ölbad auf 130—150° erhitzt. Die abgespaltene Kohlendioxydmenge betrug 1,107 g statt wie berechnet 1,154 g. Durch zweimalige Krystallisation der Rohsäure aus Benzol erhielt man 6,5 g reine Dicarbonsäure VIII. Ihr Schmelzpunkt lag bei 94,5—95° und änderte sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr.

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_5$	VIII	Ber. C 63,53	H 10,00%
		Gef. „ 63,48	„ 9,98%

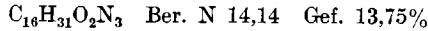
*1,15-Oxido-pentadecanon-5. IX.*

(16,15-1,30-Dioxyd-triakontan-5,20-dion. IXb)?

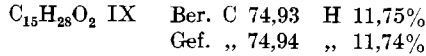
Die vorige Dicarbonsäure wurde auf die übliche Weise in ihr Cersalz verwandelt und letzteres durch trockene Destillation zersetzt. Das rohe Reaktionsprodukt wurde sofort mit alkoholischer Semicarbazid-acetatlösung behandelt und die Ketone abgetrennt. Durch mehrfache Krystallisation aus Methylalkohol wurden schliesslich 0,54 g eines sehr schwer löslichen Semicarbazons isoliert, welches bei 182,5—183° schmolz. Es handelte sich hier offenbar um das Semicarbazon eines der beiden Dioxyd-diketone IXa oder IXb. Das aus dem Semicarbazon mit Oxalsäure regenerierte Diketon sott unter 0,02 mm Druck bei 220—230°. Durch Krystallisation aus leichtem Petroläther konnte daraus ein scharf bei 67,5—68° schmelzendes Produkt gewonnen werden, dessen Analyse auf das obige Dioxyd-diketon IX hinzuweisen scheint.

$\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{O}_4$	IXa oder b	Ber. C 74,93	H 11,75%
		Gef. „ 74,36	„ 11,75%

Aus den obigen Mutterlaugen wurde durch weitere Krystallisationen 1 g eines bei 162—163° schmelzenden Semicarbazons abgetrennt.



Das daraus mit Oxalsäure regenerierte Keton sott nach zweimaliger Destillation unter 0,05 mm Druck bei 120—121°.

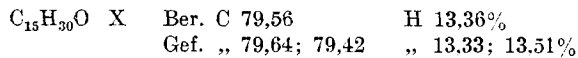


$$d_4^{21} = 0,9543; n_D^{21} = 1,4743; M_D \text{ Ber. für } \text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2 \text{ 70,92; Gef. 70,78; } \Sigma M_D - 0,14$$

Aus den verschiedenen Mutterlaugen wurden die Ketone mit Oxalsäure regeneriert, durch mehrfache Destillation gereinigt und wieder in das Semicarbazon verwandelt. Durch erneute Krystallisation wurde letzteres auf den konstanten Smp. 171,5—172° gebracht.

### 1,15-Oxido-pentadecan X.

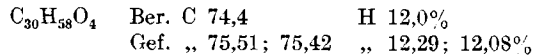
Zu 1,8 g des obigen Semicarbazons wurde eine Lösung von 1,8 g Kaliumhydroxyd in 15 cm<sup>3</sup> Alkohol gegeben. Dann wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand im 10 mm-Vakuum allmählich erhitzt. Bei einer Badtemperatur von 185° begann die Zersetzung, und das Oxyd destillierte langsam ab. Nachdem die Temperatur des Bades innerhalb einer Stunde auf 240° gesteigert worden war, hatten sich in der Vorlage 1,35 g Öl angesammelt. Dieses wurde während 3 Stunden mit Natrium auf 140° erhitzt. Das nicht mit dem Natrium in Reaktion getretene Öl wurde hierauf im Vakuum abdestilliert. Sdp.<sub>0,07 mm</sub> 100—102°. Durch eine weitere Destillation wurde das Produkt vollständig rein erhalten. Es sott nun unter 0,02 mm Druck bei 84—85°. Die Ausbeute betrug 0,78 g. Smp. 26° (*Klein'scher* Mikro-Schmelzpunktapp.).



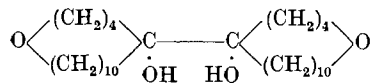
$$d_4^{38} = 0,8764; d_4^{35} = 0,8784; n_D^{35} = 1,4595; M_D \text{ Ber. für } \text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O} \text{ 70,91; Gef. 70,45}$$

Die mit dem Natrium reagierenden Teile wurden im Hochvakuum destilliert. 0,39 g gingen dabei unter 0,03 mm Druck bei 230—233° über. Smp. 30—31°.

$$d_4^{38,5} = 0,9512 \quad n_D^{37} = 1,4958$$



Es handelt sich hier um ein Reduktionsprodukt, welches mindestens 4 Sauerstoffatome besitzt, wie z. B. folgendes Pinakon:

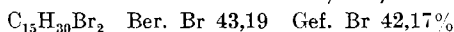




*Aufspaltung des 1,15-Oxido-pentadecans zum 1,15-Dibrom-pentadecans.*

XI.

0,3 g des obigen Oxyds X wurden nach den Angaben *Franke's*<sup>1)</sup> in glatter Reaktion zu 0,5 g Dibromid aufgespalten. Letzteres sott unter 0,03 mm Druck bei 148—150° und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol scharf bei 25,5°<sup>2)</sup>.



Die Mischprobe mit 1,15-Dibrom-pentadecan schmolz bei 25 bis 25,5°.

Genf, Laboratorium der Firma *Firmenich & Co.* vormals  
*Chuit, Naef & Co.*

---

**95. Die Kinetik der Bildung vielgliedriger Ringe.**

3. Mitteilung zur Kenntnis der Bildungsleichtigkeit cyclischer Imine<sup>3)</sup>

von **G. Salomon.**

(28. V. 36.)

Die Geschwindigkeit der Umlagerung von Halogenalkylaminen zu den Halogenhydraten cyclischer Imine verläuft über einen sehr breiten Konzentrationsbereich in verdünnten Systemen nach der ersten Ordnung. Dies ist keineswegs selbstverständlich: *a priori* ist es ebenso wahrscheinlich, dass die Geschwindigkeit solcher Reaktionen in wässrigen Lösungen von der Alkalikonzentration abhängt. Es bedurfte daher erst der eingehenden, reaktionskinetischen Studien von *H. Freundlich* und Mitarbeitern, um für die verschiedensten Halogen-alkylamine die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von anderen gelösten Stoffen zu beweisen. Noch sehr viel weniger war vorauszusehen, dass diese Reaktionen auch in organischen Lösungsmitteln als einseitig vollständige, konzentrationsunabhängige und unkatalytische Reaktionen verlaufen, wenn auch mit anderer Absolutgeschwindigkeit. Um die Seltenheit derartig übersichtlicher kinetischer Bedingungen hervorzuheben, sei erwähnt, dass von einer grossen Zahl kinetisch analysierter Reaktionen nur 8 andere Reaktionen<sup>4)</sup> gleichfalls diesem einfachen Typus zuzuordnen sind.

---

<sup>1)</sup> M. 53/54, 583 (1929).

<sup>2)</sup> *P. Chuit et J. Hausser*, Helv. 12, 852 (1929).

<sup>3)</sup> 2. Mitteilung, Helv. 17, 851 (1934).

<sup>4)</sup> Vergleiche *Moelwyn-Hughes*, Kinetics of Reactions in Solution, dort Tabelle I. S. 156; ferner den Hexaphenyläthan-zerfall, *Ziegler, Orth und Weber*, A. 504, 131 (1933); diese Reaktion und der N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Zerfall sind bekanntlich die einzigen bisher bekannten Reaktionen, deren Geschwindigkeit angenähert unabhängig vom Lösungsmittel ist.