

RÉSUMÉ.

En associant les hautes fréquences de l'arc à la mise en dépression du mélange gazeux, on est parvenu à atteindre des rendements de production de l'oxyde d'azote de l'ordre de 500 grammes et plus d'acide nitrique au kwh.; ces rendements élevés sont dus au fait que cette association permet de réduire très fortement l'énergie minimum nécessaire au maintien d'une décharge stable.

Dans ces conditions de travail les rendements sont influencés beaucoup moins favorablement par la suroxygénation de l'air et par l'addition au cuivre des électrodes, d'un métal (le lithium) à bas potentiel d'ionisation.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université de Genève. Août 1936.

**134. Vielgliedrige heterocyclische Verbindungen X¹⁾.
Über die Bestimmung von Ringschlussgeschwindigkeiten**

von **M. Stoll** und **A. Rouvé**.

(28. VIII. 36.)

Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung über die Bildungsverhältnisse bei der Darstellung von Exaltolid nach dem von uns gefundenen²⁾ Lactonisierungsverfahren ist es uns gelungen, die in einer früheren Arbeit³⁾ nur durch theoretische Überlegungen an Hand einer graphischen Skizze aufgeklärten Zusammenhänge auch experimentell nachzuweisen.

Wie wir in der genannten Arbeit gezeigt haben, muss man bei gleichzeitig verlaufenden monomolekularen und primären, bimolekularen Reaktionen zu verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten (RG.) kommen, je nachdem man die Geschwindigkeit auf die Umwandlung des Ausgangsproduktes oder auf die Umwandlung der funktionellen Gruppen (fG.) bezieht.

Ist c die Konzentration des eine bestimmbare fG. enthaltenden Ausgangskörpers A in mol/L. zur Zeit t , bi die Konzentration des ebenfalls eine bestimmbare fG. enthaltenden primären, bimolekularen Produktes A_1 im Zeitpunkt t , dann ist die Summe der fG. x zur Zeit t (gemessen in 1000 cm³ Normallösung oder in mol/L.) bestimmt durch die Gleichung:

$$x = c + bi \quad 1)$$

¹⁾ Mitt. IX, Helv. **19**, 735 (1936).

²⁾ Helv. **17**, 1283 (1934).

³⁾ Helv. **18**, 1094 (1935).

Für die Bestimmung der R.G.: a) mit Hilfe der Umwandlungsgeschwindigkeit des Ausgangskörpers A gilt dann bei Abwesenheit einer sekundären Polymerisationsreaktion Gleichung 2)

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 \cdot c + k_2 \cdot c^2 (= k_m^c \cdot c) \quad 2)$$

b) mit Hilfe der Umwandlungsgeschwindigkeit der fG. jedoch Gleichung 3)

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot c + k_2 \cdot c^2 - \left(\pm \frac{dbi}{dt} \right) (= k_m^x \cdot x) \quad 3)$$

(k_m^c und k_m^x sind die entsprechenden Konstanten bzw. Inkonstanten einer Messreihe).

Wie man sieht, unterscheidet sich diese Gleichung 3) von der von *G. Salomon* verwendeten Gleichung 3 S)¹⁾ durch das Glied dbi/dt , welches sich auf die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung der fG. des bimolekularen Reaktionsproduktes A_1 bezieht. Der genannte Forscher setzt somit

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dc}{dt}.$$

Wie man sofort erkennt, kann dies aber nur in einem kleinen Zeitintervall, wo $dbi/dt=0$, d.h. die Geschwindigkeit der Folgereaktion gleich der Geschwindigkeit der bimolekularen Reaktion $k_2 \cdot c^2$ wird, möglich sein. In Fig. 1 wird dieser Zeitpunkt durch die Parallelität der an die Kurven I und II gelegten Tangenten bestimmt.

Ausserdem ist zu bemerken, dass bei der Bestimmung der Geschwindigkeit $-dx/dt$ die Konstanten einer Messreihe aus den Werten der fG. x und nicht aus den Werten der Konzentration c des Ausgangskörpers berechnet werden. Die beiden Geschwindigkeiten dc/dt und dx/dt werden sich also auch in ihren gemessenen Geschwindigkeits-Konstanten in charakteristischer Weise voneinander unterscheiden. Nur wenn $bi \approx 0$ wird, die Reaktion somit rein monomolekular verläuft ($k_2 c^2 \approx 0$), so werden die beiden Geschwindigkeiten samt ihren gemessenen Konstanten vollständig identisch sein. Sobald aber eine Messreihe durch primäre, bimolekulare Reaktion gestört wird, bzw. sobald das Glied $k_2 c^2$ (und damit auch bi) eine Bedeutung erlangt und man sich somit von der Grenzkonzentration entfernt (vgl. weiter unten), so dürfen die beiden Geschwindigkeiten und speziell die beiden Konstanten k_m^c und k_m^x nicht mehr miteinander verwechselt werden. (Vgl. weiter unten über die Verwendung der fehlerhaften Gleichung 3 S) bei der Ermittlung von k_2 .)

¹⁾ $\frac{dBr}{dt} = k_1 A + k_2 A^2$ 3 S), Helv. 19, 750 (1936).

Die Geschwindigkeit dbi/dt ist nicht genau bestimmbar. A priori sind jedoch folgende Aussagen möglich. Zu Beginn der Reaktion ist

$$2 \cdot \frac{d bi}{dt} = + k_2 \cdot c^2 \quad 4)$$

(gemessen in 1000 cm³ Normallösung. $L^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)¹⁾, wird hierauf null dann negativ²⁾, um schliesslich langsam dem Wert Null zuzustreben. Diese Verhältnisse werden durch die Tangente an die in Fig. 1 eingezeichnete, experimentell bestimmte Kurve III illustriert. Wie man ferner aus Fig. 2, Kurve II entnehmen kann, hat diese Folge-reaktion einen solchen korrigierenden Einfluss, dass die aus der Geschwindigkeit dx/dt bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_m^x über ein grosses Umsatzgebiet konstant verlaufen, auch wenn erst nach 15-proz. Umsatz integriert wird, obschon diese konstanten Werte etwa 25% kleiner sind als die aus der Geschwindigkeit dc/dt berechneten Grenzwerte k_m^c . Die Konstanz der k_m^x -Werte innerhalb einer Messreihe bietet somit keine Gewähr für die Abwesenheit von Polymerisationsreaktionen.

Wir stellen heute fest, dass nunmehr *G. Salomon* dieses für die Bestimmung der Grenzkonzentration³⁾ von uns schon längst als unzureichend erkannte Kriterium verlassen hat⁴⁾ und sich jetzt der einzig prinzipiell richtigen Methode bedient, welche darin besteht, dass man die Anfangskonzentration c_0 so lange erniedrigt, bis sich die mittleren Konstanten verschiedener Messreihen innerhalb der Fehlergrenze nicht mehr ändern. Dieses durchaus richtige Verfahren birgt jedoch eine gewisse Unsicherheit in sich, solange die R.G. auf die Umwandlung der fG. bezogen wird und die Reaktion zudem noch von einer sekundären Polymerisation begleitet ist.

Versucht man nämlich mit Hilfe der für monomolekulare Reaktionen gültigen Gleichung 5) die Ringschlusskonstante k_1 aus der Geschwindigkeit dx/dt zu berechnen

$$k_m^x = \frac{1}{t} \cdot \lg \frac{c_0}{x} = \frac{1}{t} \cdot \lg \frac{c_0}{c + bi} \quad 5)$$

$(k_1 \approx k_m^x \text{ für } bi \approx 0)$

so erhält man nur dann richtige k_1 -Werte ($k_1 =$ reine Ringschluss-Geschwindigkeitskonstante), wenn die bimolekularen Reaktionen

¹⁾ In dieser Gleichung 4) entspricht der Faktor 2 dem von *G. Salomon* eingeführten Unsicherheitsfaktor 2, *Helv.* **17**, 858 (1934). Wie wir weiter unten an Hand unserer Versuche zeigen werden, ist dieser Faktor nur ganz zu Beginn der Reaktion = 2. Wie die Abschätzungsversuche über das Ausmass der Polymerisationsvorgänge erkennen lassen, hat der genannte Forscher diese Tatsache nicht erkannt. Dies rührt offenbar daher, dass er die beiden Geschwindigkeiten dx/dt und dc/dt nicht genügend auseinanderhält und seinen Betrachtungen stets die unrichtige Gleichung 3 S) zugrunde legt. Bedenkt man jedoch, dass die Cyclisation der Bromamine durch mehrere Nebenreaktionen gestört wird, so ist es leicht verständlich, dass diese Zusammenhänge nicht zur Beobachtung kommen konnten.

²⁾ Es bildet sich weniger bimolekulare Säure, als verbraucht wird.

³⁾ *Helv.* **17**, 1291 (1934). ⁴⁾ *Faraday* **32**, 153 (1936); *Helv.* **19**, 748 (1936).

in so kleinem Umfange eintreten, dass sie vernachlässigt werden können. In allen anderen Fällen erhält man eine von k_1 verschiedene Konstante k_m^x . Da bi , wie aus Fig. 1 hervorgeht, während der ganzen Reaktion einen gewissen Wert besitzt, so fallen die k_m^x -Werte einer Messreihe, wie oben bereits auseinander gesetzt wurde, nach 15-proz. Umsatz dauernd¹⁾ zu tief aus.

Tritt nun gleichzeitig eine sekundäre Polymerisation ein, d. h. reagiert das Ausgangsprodukt mit dem Reaktionsprodukt, so erfährt die Konzentration c eine erhöhte Abnahme, was zu einer dauernden Erhöhung der Konstanten k_m^x führt.

Man kann daher folgende drei Fälle unterscheiden:

1. Fall. Die sekundäre Polymerisation ist verschwindend klein gegenüber der primären Polymerisation (Lactone). Die mittleren Geschwindigkeits-Konstanten gestörter Messreihen fallen zwischen 10- und 80-proz. Umsatz der Ringgrösse entsprechend um so kleiner aus, je grösser die Polymerisation ist.

2. Fall. Die primäre Polymerisation ist klein im Verhältnis zur sek. Polymerisation (Bromamine). Die dadurch bedingte Erniedrigung von c , welche analog bi ihren grössten Wert zwischen 25 und 75% Umsatz erreicht, erhöht die mittleren Konstanten gestörter Messreihen zwischen 10- und 80-proz. Umsatz um so mehr, je grösser die Polymerisationsreaktion ist²⁾.

¹⁾ Es ist daher unrichtig, wenn *G. Salomon* behauptet, bei bimolekularer Reaktion fallen nur die ersten Werte einer gestörten Messreihe zu hoch aus, *Helv.* **17**, 856 (1934). Dies ist nur dann der Fall, wenn die Geschwindigkeitskonstanten aus der Umwandlungsgeschwindigkeit des Ausgangsproduktes bestimmt werden, also nach der Gleichung 6)

$$k_m^c = \frac{1}{t} \cdot \lg \frac{c_0}{c} \quad (k_m^c \approx k_1 \text{ für hohe Werte von } t, \text{ Kurve 1, Fig. 2}). \quad 6)$$

Der genannte Autor hat jedoch in allen seinen Arbeiten die Geschwindigkeitskonstanten stets auf die Umwandlung der fG . bezogen bzw. auf die Geschwindigkeit dx/dt . Dies ist ein erneuter Beweis dafür, dass der obige Forscher die bei der Bestimmung von Ringschlussgeschwindigkeiten herrschenden Verhältnisse nicht genügend berücksichtigt (vgl. Schluss dieser Arbeit).

²⁾ Dies ist z. B. der Fall für die von *G. Salomon* untersuchten Bromamine. Wie dieser Autor ganz richtig annimmt, überwiegt bei dieser Reaktion die sekundäre Polymerisation die primäre Polymerisation. Dies heisst aber nicht, dass die letztere überhaupt nicht stattfindet. Da beide Reaktionen zu demselben Reaktionsprodukt führen, können sie nicht durch eine Analyse des Reaktionsproduktes identifiziert werden. Aber auch die kinetische Analyse kann hier keine quantitativen Anhaltspunkte über das Ausmass der primären Polymerisation geben. Denn erstens macht sich der Einfluss der sekundären Polymerisation, wie schon erwähnt, auch vor 50-proz. Umsatz geltend (vgl. hierüber *Stoll, Faraday* **32**, 1031 (1936)) und zweitens ist er dem ebenfalls während der ganzen Reaktion anhaltenden Einfluss der primären Polymerisation entgegengesetzt. Die von dem obigen Autor an verschiedenen Stellen (*Faraday* **32**, 155 (1936); *Helv.* **19**, 747 (1936)) für die primären, bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten angegebenen Werte k_2^c dürften daher ziemlich problematisch sein. Wohl mag es noch angehen, durch Zusatz von Ringschlussprodukt und Bestimmung des Wendepunktes einen Anhaltspunkt für den Umfang der überwiegenden sekundären Polymerisation zu gewinnen. Dagegen ist es schwer verständlich, wie man unter diesen Bedingungen aus der Geschwindigkeit dx/dt auch nur angenähert die primären, bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten ermitteln kann.

3. Fall. Die beiden Polymerisationsreaktionen sind angenähert gleichwertig. Durch das entgegengesetzte Zusammenwirken primärer und sekundärer Polymerisationsreaktionen entsteht die Möglichkeit, dass die resultierende Konstante k_m^x in einem gewissen Konzentrationsgebiet von der Ausgangskonzentration c_0 unabhängig wird, auch wenn die wirkliche Ringschlusskonstante k_1 nicht innerhalb der für k_m^x abgeschätzten Fehlergrenze liegt. Dieser Fall kann vorwiegend in der Gegend der Grenzkonzentration eintreten. Handelt es sich bei der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten nur wie bisher um eine grobe Annäherung (Fehlergrenze $\pm 15\%$ und mehr), so dürften die obigen Zusammenhänge wohl kaum in Betracht kommen. Sollten jedoch die für die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit notwendigen genauen Konstanten ermittelt werden, so scheint uns eine Kontrolle der obigen Verhältnisse durch eine quantitative Analyse der Reaktionsprodukte unerlässlich¹⁾. Ob man sich dabei mit 90- oder 98-proz. Ausbeuten an Ringschlussprodukt begnügt, hängt von den experimentell erreichbaren Genauigkeiten ab.

Wird die Ringschlussreaktion von keiner sekundären Polymerisation gestört, so ist das obige Kriterium für die Erreichung der Grenzkonzentration trotzdem nicht sehr scharf. Wenigstens gilt dies für die wenigen, bei der Lactonbildung untersuchten Fälle. In dem Masse nämlich, wie man sich der Grenzkonzentration nähert, in dem Masse wird auch die Bestimmung der fG. ungenauer.

Tabelle 1.

16-Ring. 6,2 g BS in 10 L Benzol, 81°			
c_0 mol/L.	0,04	0,004	0,002
$k_m^x \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$	13	18	20

Wie z. B. aus Tabelle 1 ersichtlich ist, ist bei einer Anfangskonzentration von 0,002 mol/L. die Grenzkonzentration noch nicht erreicht. Die Kontrolle durch die Ausbeute bestätigte dieses Resultat (19% Polymere). Die Fehlergrenze betrug aber bereits schon $0,8 \times 10^{-5}$. Es hätte somit gar keinen Wert gehabt, bei einer noch kleineren Konzentration zu arbeiten, denn infolge der Vergrößerung der Fehlergrenze wäre der k_m^x -Wert keineswegs genauer geworden. Alles

¹⁾ Leider hat *G. Salomon* bei der Bestimmung der Ringschlussgeschwindigkeitskonstanten des 7-Rings versäumt, sowohl die Unabhängigkeit der mittleren Konstanten verschiedener Messreihen von der Anfangskonzentration nachzuweisen, als auch die entsprechenden Werte durch genaue Ausbeutebestimmungen zu stützen, obschon er die genannten Konstanten zu weitgehenden exakten Rechnungen und Schlussfolgerungen herangezogen hat. Trotzdem scheint er sich neuerdings unserer obigen, von jeher vertretenen Ansicht angeschlossen zu haben, *Helv.* **19**, 752 (1936).

was man somit sagen kann ist, dass der Grenzwert k_1 wahrscheinlich zwischen 19×10^{-5} und 23×10^{-5} liegt. Der gleiche Grenzwert wird auch erhalten, wenn man die Konstanten aus der Geschwindigkeit dc/dt berechnet (Kurve I, Fig. 2). Die Genauigkeit ist jedoch nicht grösser. Wie man sieht, ist bei den am leichtesten zugänglichen Ringen die Bestimmung der Ringschlusskonstanten nur auf etwa 20% genau. (*G. Salomon* schätzt sie auf $\pm 15\%$.) Bei den schwer zugänglichen Übergangsringsen ist sie daher noch weit geringer. Diese Unmöglichkeit, zu genauen Ringschlusskonstanten zu kommen hat uns schon längst einsehen lassen¹⁾, dass es keinen Wert hat die rein kinetische Analyse mehr als zu Orientierungszwecken zu benutzen. Wenn *G. Salomon* versucht, mit Hilfe der Cyclisation der Bromamine durch zahlreiche Messreihen bei verschiedenen Temperaturen mehr oder weniger ungenaue Ringschlusskonstanten zu bestimmen, so wird dadurch, abgesehen von einer immer nützlichen Bestätigung bestehender Erkenntnisse, das allgemeine Ringschlussproblem²⁾ nicht weiter gefördert, als dies bereits durch die aus den Ausbeutequotienten und der Anfangskonzentration bestimmbaren Cyclisationskonstanten k_1/k_2 mit Hilfe der Lactonisierung von ω -Oxysäuren geschehen ist. In beiden Fällen gelangt man zu den bereits zur Genüge diskutierten Erkenntnissen bzw. „astronomischen Zahlen“, wie sich der genannte Autor ausdrückt³⁾. Wenn wir im folgenden die aus theoretischen Überlegungen entsprungene Voraussagen durch experimentelle Befunde zu belegen versuchen, so geschieht dies lediglich in der Absicht, auf die bei der Verfolgung von Ringschlussgeschwindigkeiten herrschenden Schwierigkeiten aufmerksam zu machen und zu zeigen, dass es keineswegs gleichgültig ist, ob man die Geschwindigkeiten auf die Umwandlung der fG. oder der Ausgangssubstanz bezieht, so wie dies aus der *Salomon'schen* Gleichung 3S) hervorgehen könnte.

Dagegen soll hier nicht verschwiegen werden, dass die präparative Bearbeitung⁴⁾ der Cyclisation der vielgliedrigen Bromamine ausser einer Reihe interessanter neuer Verbindungen auch ein für das allgemeine Ringschlussproblem interessantes Resultat geliefert hat. Es besteht in der Erkenntnis, dass die Ausbeuten an monomerem Ringschlussprodukt unter sonst gleichen Bedingungen durch hydroxylhaltige Lösungsmittel stark begünstigt werden, die

¹⁾ Helv. 17, 1292, 1296 (1934).

²⁾ Wie weit das Gebiet der kinetischen Analyse dadurch gefördert wurde, wollen wir damit nicht entscheiden.

³⁾ Dabei ist zu beachten, dass er dieselben in Anlehnung an unser genaues Verfahren aus einem Ausbeutequotienten und einer geschätzten Konzentration nach einer nicht weiter genannten Formel berechnet, Helv. 19, 783 (1936).

⁴⁾ Angekündigte Arbeit von *L. Ruzicka, G. Salomon* und *K. E. Meyer*. Helv. 17, 882 (1934) und Helv. 19, 780 (1936).

Ringstellungsfrequenz, bzw. die innere Beweglichkeit der Ketten¹⁾ somit von diesen Lösungsmitteln erhöht wird.

Experimentelle Bestimmung der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten dx/dt und dc/dt .

Wie eingangs erwähnt wurde, gelangten wir bei einer eingehenden Untersuchung über die heute bereits in technischem Masstabe ausgeführten Lactonisierung der Pentadecanol-15-säure-1 in den Besitz eines Zahlenmaterials, welches uns erlaubte, die früher und im vorigen Abschnitt durch rein theoretische Überlegungen aufgefundenen Beziehungen auch experimentell zu bestätigen.

G. Salomon²⁾ hat nun kürzlich versucht, die Verwendbarkeit der von der obigen Reaktion gelieferten kinetischen Resultate zu bezweifeln. Um Missverständnissen vorzubeugen, sei hier nochmals an folgende Punkte erinnert:

1. Die von uns gemessenen Geschwindigkeiten bzw. Geschwindigkeitskonstanten sind relative Werte und bezwecken die Aufklärung der relativen Zusammenhänge beim Ringschluss. Über einen Versuch zu ihrer absoluten Auswertung (Abschätzung) vgl. Helv. 17, 1299 (1934).

2. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind innerhalb der von uns eingehaltenen Grenzen proportional der Katalysatorkonzentration. Die relative Geschwindigkeitskonstante der Lactonisierung k_1 ist daher durch folgende Gleichung gegeben³⁾:

$$k_1 = k_3 \cdot \text{Katalysatorkonz.} = \frac{1}{t} \cdot \lg \frac{c_0}{c} \quad (bi = 0)$$

3. Da das Verhältnis k_1/k_2 innerhalb unserer Konzentrationsgrenzen von der Katalysatorkonzentration unabhängig ist, so sind relative Beziehungen zwischen den beiden Konstanten k_1 und k_2 zulässig.

4. Da die Gegenreaktion auch nicht in Spuren festgestellt werden kann, so darf die Reaktion innerhalb unserer Fehlergrenzen als irreversibel behandelt werden.

5. Unter den von uns eingehaltenen Konzentrationsbedingungen beträgt die durch die Benzolsulfonsäure verursachte Verharzung (Umesterung) höchstens 3%.

Da Exaltolid mit einem 30-fachen Überschuss an Äthylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäure nur etwa zu 40% in den entsprechenden Äthylester umgeestert wird⁴⁾, 40% jedoch der Verharzung anheimfallen, so dürfte man annehmen, dass bei den Lactonisierungen, wo die weniger reaktionsfähige OH-Gruppe der Oxysäure während etwa 90%

¹⁾ Vgl. eine andere Erklärung von G. Salomon, Faraday, i. c.

²⁾ Faraday 32, 170 (1936); Helv. 19, 787 (1936).

³⁾ Über die Kinetik katalysierter Reaktionen vgl. Molwyn-Hughes, Kinetics of reactions in solution (Oxford), S. 40 und 223.

⁴⁾ Stoll und Scherrer, Helv. 13, 151 (1930).

der Reaktionsdauer im Unterschuss vorhanden ist, die Verharzungsgeschwindigkeit die Umesterungsgeschwindigkeit wesentlich übersteigt. Infolgedessen hatten wir es nicht für nötig gefunden, in unseren Versuchen die Einwirkung der Alkoholgruppe der Oxy-säure auf das Lacton besonders zu berücksichtigen. Dass dieser Gedankengang zulässig war, beweisen die beiden folgenden Versuche.

1. 0,02 Mol/L. Exaltolid wurden während 3 Stunden mit 0,02 Mol/L. n. Octyl-alkohol und 0,004 Mol/L. Benzolsulfonsäure zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung auf der Maschine mit viel Wasser tüchtig geschüttelt. Nach dem Aufnehmen in Äther wurde getrocknet und destilliert und leicht folgende Fraktionen erhalten:

10	mm,	85—95°, 77%	des angewandten Alkohols
0,08	„	108—117°, 96%	„ „ Exaltolids

Rückstand 7% auf Exaltolid berechnet. Schwefelhaltig, enthielt Benzol-sulfonsäure-octylester.

2. Bei einer Lactonisierung von 10 g Oxy-säure in 10 Liter Benzol wurde am Anfang 10 g Exaltolid zugesetzt. Wie zu erwarten war, hatte dieser Zusatz ebenfalls keinen messbaren, die übliche Verharzung übersteigenden, Einfluss auf die Polymerenbildung. Nach Abzug der 10 g Lacton betrug auch hier der Cyclisationsgrad 2,26.

Versuchs-anordnung.

Diese war bis auf die Probenahme identisch mit der früher beschriebenen¹⁾. Da für eine einigermaßen zuverlässige Bestimmung der Ausgangssäurekonzentration eine Aufarbeitung grösserer Flüssigkeitsproben notwendig war, so wurden die Lösungen nicht mehr ausgemessen, sondern ausgewogen. Durch einen ziemlich weiten Heber wurde die Probe aus dem Reaktionsgefäss herausgedrückt und in einem absteigenden, vorher stets sauber gereinigten Kühler gekühlt. Die Proben wurden genau ausgewogen und hierauf mit 20% Alkohol versetzt und mit 0,5-n. bzw. 0,1-n. alkoholischer Kalilauge und Phenolphthalein titriert. Durch kleinere Proben von 100 cm³ wurden die grossen Proben von 1 Liter kontrolliert. Die Übereinstimmung war befriedigend.

Nachdem so der Wert für die fG. x festgelegt worden war, wurden die Proben zwecks Bestimmung ihrer Komponenten folgendermassen aufgearbeitet:

Durch mechanisches Rühren mit Wasser und Äther wurden die Salze vollständig ausgewaschen. Hierauf wurden noch restliche Säuren mit Wasser und Carbonat entfernt. Die Summe der Neutralteile wurde hierauf durch Abdampfen des Äthers sorgfältigst bestimmt ($B_1 + B_2$), in Pentan aufgenommen, ausgefroren, filtriert und das Filtrat nach dem Verjagen des Pentans in Hochvakuum destilliert. Das so isolierte, monomere Lacton krystallisierte vollständig, Smp. 28—30°. Als Rückstand hinterblieben nur sehr geringe Mengen, welche, genau gewogen, wie üblich zu den polymeren, in Pentan unlöslichen, Produkten gerechnet wurden.

Die neutralen und alkalischen Waschwässer wurden in der Kälte sehr schwach kongosauer gemacht und sofort mit Äther

¹⁾ Helv. 17, 1300 (1934). Ausführungsform II zur Vermeidung von Überkonz.

extrahiert. Dabei entstanden Zwischenschichten, welche zu Beginn der Reaktion ziemlich gering waren, am Ende der Reaktion aber pro Probe 0,1—0,2 g ausmachten. Die aus dem Äther isolierten Säuren wurden im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen ($c + bi$). Wie zu er-

Tabelle 2.

Benzolsulfonsäurekonz.: 5,98 g in 8,75 kg absolutem Benzol. T = 81°. Gewicht der Lösung bei Reaktionsbeginn 8,75 kg.								
1. t in sec	0	300	720	1845	3660	5445	10530	32400
2. x titriert in g Oxysre.	25,75	23,5	22,7	19,0	14,7	10,8	5,2	0,6
3. $c + bi$ in g gravim.	25,75	—	24,5	21,5	16,6	12,2	6,0	0,2
4. Säurezahl = SZ. . .	217	—	200	189	185	172	174	164
Verseifungsz. = VZ.	217	—	218	213	218	211	218	244
5. c in g	25,75	—	20,5	16,7	11,7	7,6	3,6	0,1
6. bi in g	0	—	4,0	4,8	4,8	4,6	2,4	0,1
7. trimol. Säure in g .	0	—	?	Spur	1,5	1,7	1,9	0,04
8. Säurezahl = SZ. . .	—	—	—	—	65	60	58	—
Verseifungsz. = VZ.	—	—	—	—	200	205	203	—
9. B ₁ Lacton in g . .	0	—	—	3,08	5,42	7,50	10,03	12,5
10. B ₂ Dilacton in g .	0	—	—	1,77	2,64	3,86	7,35	11,3
11. Y	—	—	—	0,5	0,6	0,8	0,9	1,1
12. $k_m^x \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$. .	—	24	17	17	15	16	16	—
13. $k_m^c \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$. .	—	—	32	24	21,5	22,5	19	—
14. Umsatz in % c . .	0	10	15	35	51	63	84	99
15. cm ³ H ₂ O — im Abscheider	0	—	0,05	0,2	0,4	0,6	1,3	1,75
16. Ausbeute an B ₁ in % der Theorie auf verbr. c ber. zwischen zwei Messpunkten . .				36	65?	54	67	75
Anmerkungen: 2. x ist die durch Titration ermittelte und auf Ausgangssäure umgerechnete Säuremenge. 3. Ist die gravimetrisch bestimmte Säuremenge. 4. Fehlergrenze der Titration ± 1 . Dagegen enthalten die Säuren aus unbekanntem Gründen zweimal unverseifbare Neutralteile. (Ev. unverseifbares Hahnenfett?) 5. Absolute Menge an Pentadecanol-15-säure-1, berechnet nach der Formel $c = (c + bi) \cdot \left(\frac{SZ.}{VZ.} \cdot 2 - 1 \right)$ in g. 6. Bimolekulare Säuren. 7. Tri- und höhermolekulare Säuren. 11. $Y = B_1 : (B_2 + bi + tri)$. Die polymeren Säuren sind darin inbegriffen. 12. 13. Ber. nach Gleichung 5) bzw. 6). 15. cm ³ Wasser im Wasserabscheider gemessen. (Die Proben wurden berücksichtigt.)								

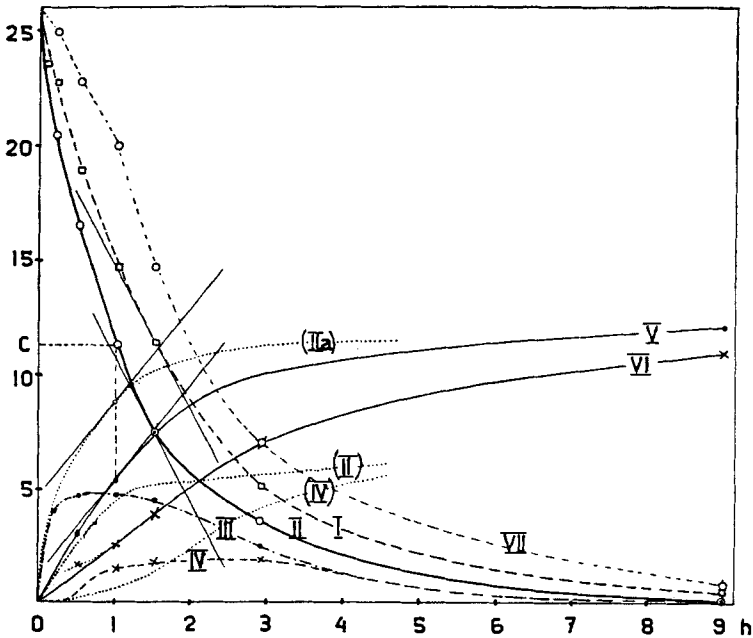


Fig. 1.

- Kurve I -□--□- Titrimetrisch bestimmte Menge der fG. x in g Ausgangssäure.
- Kurve II(Ib) -○--○- Gravimetrisch bestimmte Menge Ausgangssäure c in g.
- Kurve III -●--●- Gravimetrisch bestimmte Menge bimol. Säure bi in g.
- Kurve IV -x--x- Tri- ev. tetramolekulare Säuren tri in g.
- Kurve V(III) -●--●- Monomeres Lacton in g B_1 .
- Kurve VI -x--x- Polymere Lactone in g B_2 .
- Kurve VII -○--○- Im Abscheider angesammeltes Wasser in cm^3 .

Um einen direkten Vergleich mit der durch Kurve I gegebenen Wasserabspaltung zu ermöglichen, wurden die entsprechenden Werte im Massstab 18 g Wasser = 25 vom oberen Rande der Figur negativ aufgetragen. Das dabei beobachtete Nachhinken der Kurve VII erklärt sich leicht durch den Umstand, dass das sofort in den Benzoldampf übergehende Wasser im Kühler kondensiert wird und erst nach und nach vom rückfließenden Benzol in den Wasserabscheider geschwemmt wird, wo es gemessen werden kann.

- Kurve (IIa) Summe aller Polymeren (III + IV + VI).
- Kurve (II) Halbe Summe von (IIa).
- Kurve (IV) Differenz von I - II - (III)V = Umwandlung der fG. der bi- bzw. trimolekularen Säuren.

Die eingeklammerten Ziffern geben die Nummern der entsprechenden, in Fig. 2 der Helv. 18, 1094 (1935) angeführten Kurven wieder.

warten war, lagen diese Werte immer höher als die aus x berechneten Werte. Nun wurden von diesen Säuren die Säure- und Verseifungszahl bestimmt. Dadurch konnte festgestellt werden, wieviel monomolekulare (c) und bimolekulare (bi) Säure in dem Gemisch vorhanden war. Die Werte für c und bi wurden mit Hilfe der durch die Säurezahl gegebenen Proportion aus dem Gewicht $c + bi$ berechnet.

Die Verseifungszahlen dienten zur Kontrolle und in zwei Fällen zur Berechnung. Sie zeigen, dass der zweite und vierte Messpunkt ein zu kleines c geliefert hat. Die entsprechenden Konstanten k_m^c müssen daher etwas zu hoch erscheinen (Fig. 2, Kurve I).

Die oben durch Dekantation abgetrennten, in Äther und Alkohol unlöslichen Zwischenschichten wurden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und hierauf titriert und verseift. Aus der so gefundenen Säure- und Verseifungszahl konnte wahrscheinlich gemacht werden, dass es sich um ein Gemisch von tri- und tetramolekularen Oxycarbonsäuren handeln muss.

In Tabelle 2 haben wir die experimentellen Daten und die daraus berechneten Werte zusammengestellt.

In Fig. 1 ist die fortschreitende Umwandlung der Penta-decanol-15-säure-1 (c) in ihre verschiedenen Zwischen- und Endprodukte sowie die Veresterung der Säuregruppen (x) in Abhängigkeit zur Zeit dargestellt worden.

In Fig. 2 sind die aus den beiden Geschwindigkeiten dx/dt und dc/dt berechneten Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit zum Umsatz veranschaulicht worden.

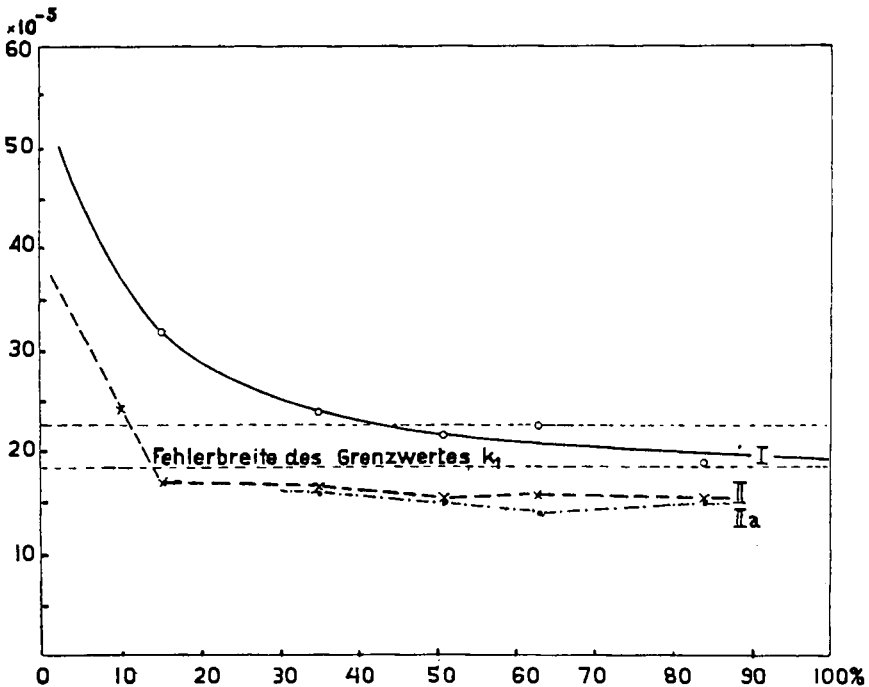


Fig. 2.

Kurve I —○—○— k_m^c aus Tabelle 2.

Kurve II -x--x- k_m^x aus Tabelle 2.

Kurve IIa •-•-•- k_m^x von 15% Umsatz an integriert.

Zusammenfassung.

Obschon die Natur der obigen Arbeitsweise keine sehr grosse Genauigkeit zu erreichen gestattete, so kann man mit dem vorliegenden Zahlenmaterial dennoch mit Sicherheit folgende Punkte festlegen:

1. Bei 45-proz. primärer Polymerisation ist die auf die Umwandlung des Ausgangsproduktes bezogene Reaktionsgeschwindigkeit dc/dt (Tangente an die Kurve II in Fig. 1) zu Beginn der Reaktion grösser und am Schluss kleiner als die auf die Umwandlung der fG. bezogene Reaktionsgeschwindigkeit dx/dt (Tangente an Kurve I in Fig. 1). Nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden werden die beiden Tangenten parallel zu einander. Wie man erkennt ist dies genau der Punkt, bei dem die Menge der polymeren Säuren (Kurve III + IV) das Maximum erreicht hat und die Geschwindigkeit $d bi/dt$ (*tri* zu *bi* gerechnet) gleich null geworden ist.

2. Die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten (bzw. Inkonstanten) sind naturgemäss ebenfalls stark von einander verschieden. Und zwar weist die auf die Ausgangssäure bezogene Konstante k_m^c bei fortschreitender Reaktion eine ständige, aber immer langsamer werdende Abnahme bis zum Grenzwert k_1 auf, während die auf die fG. bezogene Konstante k_m^z vom Wert $\frac{k_m^c + k_1}{2}$ ($t = 0$) sehr rasch abfällt, bei 12-proz. Umsatz den Grenzwert von $k_m^c (= k_1)$ kreuzt, um von 15-proz. Umsatz an weit unterhalb des obigen Grenzwertes konstant zu werden. Der von *G. Salomon* angenommene Unsicherheitsfaktor ist somit nur beim Start der Reaktion gleich 2. Bei 12-proz. Umsatz ist er dagegen bereits unendlich und von 15-proz. an negativ und schliesslich < 1 . Dass unter diesen Umständen eine Abschätzung der Polymerisation bzw. eine Berechnung der k_2^z -Werte aus der auf die fG. bezogenen RG. unmöglich ist, liegt auf der Hand.

3. Die Tangenten an die Kurven (IIa) und V zeigen, dass die Geschwindigkeit der Polymerenbildung bis zur Säurekonzentration $c = 11,7 \text{ g} = 45 \times 10^{-4} \text{ Mol/L.}$ grösser und nach dieser Konzentration kleiner ist als die Geschwindigkeit der monomeren Lactonbildung. Wie die beiden parallelen Tangenten erkennen lassen, bestimmt diese Konzentration den Moment, in dem die beiden Geschwindigkeiten gleich gross geworden sind und muss daher mit der Cyclisationskonstanten identisch sein¹⁾. Wie früher aus der Anfangskonzentration und dem Cyclisationsgrad berechnet wurde, beträgt letztere für die Pentadecanol-15-säure-1 $43 \times 10^{-4} \text{ Mol/L.}$ ²⁾. Die Übereinstimmung

¹⁾ Helv. 17, 1300 (1934).

²⁾ Helv. 17, 1293 (1934). In Helv. 18, 1105, Tabelle 7 (1935) wurde aus Versehen der nach dem ersten Verfahren (Oxysäure zur BS) erhaltene Wert angeführt.

ist vorzüglich und zeigt aufs neue die Unzulänglichkeit der von *G. Salomon* gegen die Verwendung unserer Differentialgleichung erhobenen Einsprüche.

4. Mit steigendem Umsatz wächst der Cyclisationsgrad Y . Dies zeigt, in welchem Mass die Polymerisation zu Beginn der Reaktion eintritt.

5. Aus dem Verhältnis von mono- zu bimolekularer Säure kann geschlossen werden, dass die maximale Menge an tri- und tetramolekularen Säuren 8% des Ausgangsproduktes nicht übersteigen dürfte¹⁾. Somit wären höchstens 3% des Ausgangsproduktes in sekundärer Reaktion für die Bildung²⁾ höhermolekularer Körper verbraucht worden.

6. Die aus den früheren Versuchen gewonnenen Erkenntnisse werden durch die vorliegende Untersuchung vollauf bestätigt.

Die in Fig. 1 eingezeichneten Kurven stimmen mit den früher durch theoretische Überlegungen gewonnenen Kurven vollkommen überein. Nirgends wurde ein Anhaltspunkt für eine messbare Gegenreaktion gefunden. Im Gegenteil zeigt die steigende Ausbeute an B_1 , dass weder die Umesterung noch die Verharzung imstande ist das Reaktionsbild zu verwischen.

7. Da *G. Salomon* in seinen Arbeiten die R.G. durchwegs auf die f.G. bezogen hat (dx/dt), allen Berechnungen und Diskussionen jedoch die Geschwindigkeit dc/dt zugrunde legt, so begeht er dadurch einen prinzipiellen Fehler. Nur dem Umstand, dass bei der Cyclisation der Bromamine die sekundäre Polymerisation die primäre stark überwiegt, ist es zuzuschreiben, dass dieser Fehler nicht stärker zum Ausdruck kommt³⁾.

Erwiderung auf die von G. Salomon gegen unsere Arbeiten gerichteten Einwände.

Wir beschränken uns auf eine Gegenüberstellung der aus unseren Originaltexten hervorgehenden Tatsachen mit den von *G. Salomon* daraus in unerlaubter Weise abgeleiteten Befunden.

Salomon schreibt: „Das Integral (15) ist zwischen den Grenzen $t = 0$ und $t = \infty$ gültig. Es ist bemerkenswert zu erfahren, dass man nach der Ansicht der Autoren immer einen Kompromiss schliessen muss zwischen Lactonausbeute und Reaktionsgeschwindigkeit. Bekanntlich besitzt ja der Punkt $t = \infty$ in der chemische Kinetik sowohl theoretisch wie praktisch (Zitate von Lehrbüchern), eine kompromisslose Bedeutung.“

Wir aber haben geschrieben: „Aus Gleichung 6)

$$L\% = \frac{100 \cdot C}{C + c}, \quad C = k_1/k_2$$

¹⁾ Dies geht auch aus einer früher gemachten Bestimmung der Dilactonmenge hervor.

²⁾ Die maximale Geschwindigkeit dieser Bildung liegt vor 50-proz. Umsatz.

³⁾ Die Cyclisation der Bromamine ist daher nicht ohne weiteres vergleichbar mit der Lactonisierung der ω -Oxysäure.

geht hervor, dass die Ausbeute an monomerem Lacton 100% erreicht, wenn die Konzentration c der Oxysäure gleich Null ist. In diesem Fall ist aber auch die Reaktionsgeschwindigkeit gleich Null. Praktisch wird man daher immer einen Kompromiss schliessen müssen zwischen der Lactonausbeute und der Reaktionsgeschwindigkeit.“

Wie man sieht, steht dieser ganze Abschnitt nicht im geringsten Zusammenhang mit der vom Autor diskutierten Integrationsgrenze $t = \infty$. Er hat somit unsere Worte in ganz anderem Zusammenhang verwendet und sie so ihrem ursprünglichen Sinne entfremdet.

Weiter heisst es bei *Salomon*: „Die nicht verbrauchte Oxysäure wird mehr oder weniger willkürlich berücksichtigt. So erstaunt es nicht, dass bei 10- und 11-Ring nur 96 und 92% Umsatz abgewartet wurde, . . .“

Bei uns heisst es aber (Helv. **18**, 1118 (1936)): „10-Ring. Aufarbeitung: saure Teile 0,33 g = 4%, SZ. = 164, VZ. = 359; für dimolekulare Säure Ber. SZ. 170, VZ. 340. 11-Ring. Saure Teile 2 g (Gemisch von mono- und polymeren Säuren). 12-Ring. Saure Teile 0,2 g, SZ. = 189; VZ. = 313. Dimere Säure Ber. SZ. = 145, VZ. = 290. Scheint wieder ein Gemisch von dimerer und wenig monomerer Säure zu sein. S. 1123. Die polymeren Säuren sind in die Rechnung einbezogen worden.“

Wir haben somit nachgewiesen, dass die Säuren am Schlusse der Reaktion weitaus zur Hauptsache aus polymeren Säuren bestehen und in der Rechnung berücksichtigt werden. Ein Zweifel konnte hier nicht bestehen.

Ausserdem kann die Cyclisationskonstante auch bei unvollständigem Umsatz berechnet werden, denn es ist nicht absolut notwendig, die Integrationsgrenze c_1 gleich Null zu setzen, wie wir dies aus praktischen Gründen in unserer Formel 7) (Helv. **17**, 1292 (1934)) getan haben. Dass dies *G. Salomon* bekannt war, geht aus seinem englischen Vortrag (Faraday l. c.) hervor. Dort führt er nämlich für die getrennte Berechnung der monomeren und dimeren Reaktionsprodukte stillschweigend unsere zwischen den Grenzen c_0 und c_1 gültige Formel an, obschon letztere gerade im Fall der Bromamine infolge der sekundären Polymerisationsreaktion nicht gebraucht werden darf und daher in der neuesten Arbeit des Autors wieder wohlweislich weggelassen worden ist.

Ferner behauptet der Autor, die Differentialgleichung

$$\frac{d(\text{Lacton})}{dt} = k_1 c$$

gelte nur für unkatalytische Reaktionen, denn die Katalysatormenge komme darin gar nicht vor.

Auf S. 1297, Helv. **17**, Tabelle IV steht jedoch: $k_1 = x \cdot k_3$ (x = Katalysatorkonzentration). Vgl. dazu auch bei *Molwyn-Hughes* das Kapitel über: Catalysed reactions, l. c.

Weiter versucht der Autor glaubhaft zu machen, die Reaktion werde vom abgespaltenen Wasser beeinflusst, d. h. die Reaktion werde teilweise reversibel oder verschieden katalysiert.

Wir haben aber am Beispiel der Autolactonisation der γ -Oxybuttersäure gezeigt, dass die Geschwindigkeit der quantitativen Wasser-Eliminierung aus der benzolischen Lösung um ein vielfaches grösser sein muss als die durch die Reaktionsgeschwindigkeit gegebene Geschwindigkeit der Wasserabspaltung. Die Gegenreaktion ist daher auch nicht in Spuren wahrnehmbar und das Wasser wird mit fortschreitender Reaktion fortwährend in der richtigen Menge aus dem Reaktionsgemisch abgeschieden, was bei allen unseren Versuchen festgestellt worden war. Es bildet sich somit offenbar ein stationärer Zustand, d. h. das Lösungsmittel besitzt während der ganzen Reaktionsdauer dieselbe Zusammensetzung.

Wenn daher *G. Salomon* behauptet, es werde ein Reaktionsteilnehmer diskontinuierlich, in völlig unkontrollierbarer Weise aus dem System entfernt, so verkennt er die experimentellen Tatsachen. Sogar bei willkürlichem Zusatz von 0,2—0,4 g Wasser pro 10 Liter Benzol (siedend) erleidet die Reaktion keine messbare Beschleunigung oder Verzögerung. Man findet das Wasser sofort im Kühler wieder abgeschieden.

Weiter schreibt der Autor: „Das zweite grundsätzliche Missverständnis ist, dass die Forscher a priori eine identische Wirkung des Katalysators auf intra- und intermolekulare Reaktion annehmen.“

In unserer Tabelle IV steht dagegen, dass die Ausbeuten durch 3- bis 7-mal grössere Katalysatormengen nicht verändert werden. Wir konnten daher schreiben: „Dies deutet darauf hin, dass die Reaktionskonstante der bimolekularen Reaktion ungefähr gleich katalysiert wird wie die der monomolekularen.“

Weiter schreibt der Autor: „Jedoch erfährt man aus Tabelle IV, dass die Katalysatorkonzentration innerhalb enger Grenzen — die wir aber nie überschritten haben — die Ausbeute nicht beeinflusst — er widerspricht sich hier selbst mit dem vorigen Abschnitt — während auf S. 1285 festgestellt wird, dass die Lactonausbeute mit einer 10- bis 40-mal grösseren Katalysatorkonzentration verbessert wird. Leider haben die Autoren versäumt, diese Widersprüche zueinander in Beziehung zu setzen usw.“

Auf S. 1285, wo wir ausschliesslich nur das Zutropfverfahren beschrieben haben (Abhandlung IV) steht geschrieben: „Später fanden wir, dass man auch mit weniger verdünnten (als 0,0002-molar) Lösungen arbeiten konnte, wenn die Katalysatorkonzentration entsprechend gewählt wurde. Meistens war letztere 10—40-mal grösser als die maximale Oxysäurekonzentration.“

Wie man sieht, kann diese für das Eintropfverfahren geltende Katalysatorkonzentration in keiner Weise mit den in der folgenden Abhandlung V diskutierten Konzentrationen in Beziehung gesetzt werden. Es ist eine Selbstverständlichkeit, dass durch die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit infolge einer grösseren Katalysatorkonzentration beim Eintropfverfahren eine Erniedrigung der wirksamen Oxysäurekonzentration eintritt, was naturgemäss eine Erhöhung der Ausbeute zur Folge hat. *Salomon* hat also hier zwei verschiedene Arbeitsmethoden in unzulässiger Weise zu vergleichen versucht.

Weiter behauptet der Autor, wir hätten die *C*-Werte nicht aus unserer Gleichung berechnet, und versucht glaubhaft zu machen, wir wären gezwungen gewesen, nach Potenzen von ϵ zu entwickeln, was uns zu einer vergrösserten Fehlergrenze führen müsste. Es ist aber selbstverständlich, dass man die *C*-Werte sehr leicht durch Ausprobieren und Eingrenzen bis auf 1% genau bestimmen kann. Da die Fehlergrenze der *C*-Werte sowieso nie weniger als 5% beträgt, so hätte eine genauere Berechnung gar keinen Wert. Beim 10-Ring, wo diese Fehlergrenze noch bedeutend viel grösser ist, haben wir uns deshalb mit der Angabe der Grössenordnung begnügt. Der von *Salomon* angestellte Vergleich der Verhältniszahlen aus *Y* und *C* zwischen 10- und 17-Ring muss daher als sinnlos bezeichnet werden.

Weiter schreibt der Autor: „Die Forscher glauben angenäherte Reaktionen erster Ordnung zu finden. Diese Meinung kommt dadurch zustande, dass die Autoren nicht schrittweise integrieren, trotzdem aber die ersten 10% und die letzten 80—100% von der Betrachtung ausschliessen.“

(Über den letzten Punkt vergleiche *G. Salomon*, *Faraday* **32**, 169 (1936), wo der Autor, wenn es für seine Zwecke dienlich ist, sogar von 70% Umsatz an ausschliesst.)

Dagegen haben wir geschrieben: „Die Fig. 4 zeigt ausserdem, dass die Geschwindigkeitskonstanten in allen Fällen ohne Ausnahme **ganz zu Beginn** der Reaktion stark abfallen . . . Andererseits ist es aber sicher, dass zu Beginn der Reaktion die bimolekulare Reaktion am grössten und die Folgereaktion noch fast Null ist, d. h. letztere kann ihren Einfluss erst nach etwa 10% betragendem Umsatz entfalten.“

Also auch hier missversteht der Autor unsere Aussagen.

Interessant ist ferner, dass uns *Salomon* die Darstellung einer Exponentialfunktion in karthesischen Koordinaten vorwirft, obschon er selbst für die Identifizierung gleicher Funktionen dieselben Koordinaten verwendet.

Ferner versucht der obige Forscher den Eindruck zu erwecken, die Selbstpolymerisation sei in den Ringschlussversuchen grösser gewesen als in den Polymerisations-

versuchen, weil wir in einem Lactonisierungsversuch infolge einer geringen Katalysator- menge länger erhitzen mussten als im entsprechenden Polymerisationsversuch.

Dabei übergeht er aber folgendes:

1. Dass in den Polymerisationsversuchen sowohl die Katalysatorkonzentration als auch die Lactonkonzentration 2—10 mal höher waren als in den Lactonisierungsversuchen.

2. Dass in den Ringschlussversuchen das Lacton nur nach und nach gebildet wird und somit nicht während der ganzen Reaktionszeit in 100-proz. Ausbeute vorliegen kann.

3. Dass die Selbstpolymerisationsprodukte von den a priori zu erwartenden Di- und Trimeren verschieden sind¹⁾.

Wenn daher beim 10-Ring während 90 Stunden 0,3 g Lacton gebildet werden, und während 30 Stunden bei einer mehr als 4 mal höheren Lacton- und Katalysator- konzentration davon nur 7%, in 90 Stunden somit höchstens 21% verharzt werden, so würde dies einen Fehler von 0,07 g ausmachen, und somit noch innerhalb der Fehler- grenze liegen. (Wie wir nämlich ausdrücklich betont hatten, muss man sich bei den Ringen, welche einen extremen Cyclisationsgrad (Ausbeutequotienten) aufweisen, mit einer weniger genauen Cyclisationskonstanten begnügen, Helv. **18**, 1100 (1935)). Tat- sächlich ist aber ein so hoher Umesterungswert wenig wahrscheinlich.

Dass die Angaben des obigen Autors tendenziös sind, geht auch daraus hervor, dass die Ringbildungsleichtigkeit des 7-Rings gar nicht berücksichtigt wird. Würde nämlich das Ringbildungsminimum beim 10-Ring durch eine erhöhte Umesterungs- geschwindigkeit verursacht, dann wäre es gar nicht verständlich, warum der 7-Ring mit einer mindestens 7 mal höheren Umesterungsgeschwindigkeit trotzdem mehr als 30 mal leichter gebildet werden kann.

Wenn also *G. Salomon* behauptet, man könne nicht entscheiden, ob das Ring- bildungsminimum durch eine geringere Ringschlussgeschwindigkeit oder durch eine erhöhte Umesterungsgeschwindigkeit bedingt sei, so beweist dies eben nur, dass er die Tatsachen vollständig verkennt. In gleicher Weise verkennt der Autor den Sinn der von uns zwischen Anfangskonzentration und Ausbeuten angestellten Korrelations- rechnungen²⁾.

Im Sperrdruck behauptet der Autor weiter, wir hätten a priori angenommen, die Umesterung zwischen Lacton und Alkohol- bzw. Säuregruppen sei weniger wahr- scheinlich als die Umesterung (er meint hier wohl die von uns untersuchte durch die Benzolsulfonsäure verursachte Verharzung der Lactone) zwischen zwei Estermolekeln.

Hier übersieht der Autor: 1. dass bei der Umesterung auch eine teilweise Ver- bindung mit der Benzolsulfonsäure eintritt, wie aus dem Schwefelgehalt der Verhar- zungsprodukte hervorgeht, Helv. **18**, 1091 (1935), und es sich somit in erster Linie um die Einwirkung der ziemlich starken Säuregruppe auf das Lacton handelt; 2. dass wir den Fall einer Umesterung zwischen Lacton, Alkohol und Säure, wie wir in dieser Arbeit mitgeteilt haben, schon längst untersucht hatten.

Zum Schluss sei noch das folgende, das *Salomon*'sche Vorgehen kennzeichnende Beispiel angeführt.

Wir hatten beim 12-Ring versucht, mit Hilfe des Zulaufverfahrens die Cyclisa- tionskonstante zu schätzen. Wie wir damals betont hatten, musste die während der

¹⁾ In allen unseren Versuchen konnten wir mindestens 90% aller Reaktionsprodukte als Mono-, Di- und Trimere identifizieren. Obschon nun *Salomon* diese Zusammenhänge bei den Halogenaminen richtig erkannt hat, — Helv. **19**, 755 (1936) unterste Zeile — so übersieht er dieselben merkwürdigerweise bei den Lactonen vollständig.

²⁾ *H. Richter* und *Altschäffer*, Theorie und Technik der Korrelationsrechnung. Diese schliessen sich überdies bei uns den experimentellen Verhältnissen bedeutend besser an als bei *Salomon*, Helv. **19**, 767, 770 (1936), welcher oft zwei- bis viermal mehr Polymere findet, als die Berechnungen erwarten liessen.

Reaktion im Reaktionsgefäß herrschende Konzentration geschätzt werden. Da wir inzwischen die Cyclisationskonstanten der übrigen Lactone auf eine bestimmte Anfangskonzentration bezogen haben, so erschien es uns für die Erreichung einwandfreier, vergleichbarer Resultate wünschenswert, die obige Schätzung durch einen Versuch bei einer bekannten Anfangskonzentration zu ersetzen. Wir fanden nunmehr eine höhere C-Konstante und machten in einer Fussnote ausdrücklich auf die früher zu tief gefundene Konstante aufmerksam.

Anstatt nun diesen Zusammenhang so aufzufassen, wie er aus unseren Texten hervorgeht, nimmt der obige Autor unsere geschätzte Konzentration als sicher richtig an und versucht sogar noch, den Eindruck zu erwecken, sie sei womöglich noch ungünstiger gewesen, obschon er in der gleichen Abhandlung auf S. 744, 23. Zeile von unten betont, dass beim Zulaufverfahren eine Abschätzung der Konzentration unmöglich sei. Dort wollte eben Herr *Salomon* zeigen, dass die Ermittlung der richtigen Konzentrationen erst durch seine kinetischen Messungen möglich geworden sei. In unserem Fall galt es dagegen zu zeigen, dass unsere Arbeiten im Gegensatz zu den seinigen keine zuverlässigen Resultate liefern können. Daher kommt es ihm gar nicht darauf an, diesmal unsere Schätzung trotz unserer Korrektur schlangweg als vollständig richtig hinzustellen, indem er sie direkt in einer tabellarischen Zusammenstellung (seine Tabelle 24) dazu benützt, um zu beweisen, dass das Zulaufverfahren beim 11-Ring unwirksam sei. Auf Grund „dieses“ Beweisverfahrens erklärt er hierauf unsere Versuche ohne weiteres als nicht reproduzierbar. Kommentare sind hier überflüssig¹⁾.

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

135. Sur une nouvelle série de réactifs du groupe carbonyle, leur utilisation à l'extraction des substances cétoniques et à la caractérisation microchimique des aldéhydes et cétones ²⁾

par André Girard et Georges Sandulesco.

(27. V. 36.)

Au cours de recherches effectuées dans ces dernières années et ayant pour objet l'isolement des hormones sexuelles cétoniques à partir des urines, nous avons été amenés à préparer de nouveaux réactifs du groupe carbonyle que nous croyons susceptibles de rendre d'appréciables services au laboratoire:

1^o lorsqu'il s'agit d'extraire à partir des matières naturelles complexes, de très petites quantités de cétones qui y sont contenues.

2^o d'isoler très rapidement et quantitativement les cétones qui ont pris naissance au cours d'une réaction chimique.

3^o de différencier une aldéhyde d'une cétone.

¹⁾ Die Redaktion erklärt hiemit die Diskussion dieser Angelegenheit für abgeschlossen.

²⁾ Communication présentée à l'assemblée d'été de la Société suisse de Chimie, le 28 août 1936, à Soleure; publiée avec l'autorisation spéciale du Comité de rédaction.