

Die Fortschritte in der organischen Chemie 1929—1931.

Vorbemerkung der Redaktion: Der Fortschrittsbericht über organische Chemie soll keine Literaturübersicht über die Arbeiten der Berichtszeit darstellen, sondern nur die charakteristischen Leitlinien des Fortschritts auf den einzelnen Gebieten hervorheben. Dementsprechend konnten im Verhältnis nur wenige Arbeiten erwähnt werden, manche nur mit einem kurzen Zitat, und viele, deren Inhalt zweifellos Fortschritte erkennen läßt, mußten unerwähnt bleiben. Selbstverständlich wird damit kein Werturteil über die nicht behandelten Arbeiten gefällt, es ist nur der Raumangefordert, der der Schriftleitung und damit den Herren Autoren diese Beschränkungen vorschreibt.

I. Allgemeiner und physikalisch-chemischer Teil.

(Eingeg. 13. Mai 1932.)

Von Prof Dr. W. HÜCKEL und Dr. W. GELMROTH. Chemisches Institut der Universität Greifswald.

Inhalt: I. Die Grenzen der gebräuchlichen Strukturformeln. 1. Tautomerie. 2. Innermolekulare Umlagerungen (auch sterische Umlagerungen). — II. Räumlicher Bau organischer Moleküle. 1. Konfigurationen diastereomerer Verbindungen. 2. Sterische Reihen. — III. Ermittlung des feineren Baus der Moleküle mit physikalischen und physikalisch-chemischen Methoden. 1. Zusammenhänge zwischen Konstitution und einigen physikalischen Eigenschaften: Dipolmoment, Elektronenbeugung, Kerreffekt, Ramaneffekt, Dissoziationskonstanten, Molrefraktion, Oberflächenspannung, Viscosität. 2. Selektive Lichtabsorption. 3. Konstitutionsforschung mit Röntgenstrahlen. 4. Thermochemie organischer Verbindungen. 5. Reaktionsgeschwindigkeit. — IV. Über die Natur der chemischen Bindung. 1. Freie Radikale. 2. Molekülverbindungen. 3. Quantenmechanische Theorie.

I. Die Grenzen der gebräuchlichen Strukturformeln.

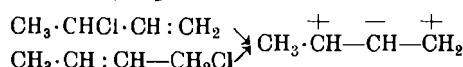
Tautomerie¹⁾.

Eine genaue Kenntnis der Tautomerie-Erscheinungen und ebenso der im nächsten Abschnitt behandelten Umlagerungsreaktionen ist nicht nur von rein theoretischem Interesse, sondern auch von besonderer Bedeutung für die Konstitutionsforschung, der dadurch eine Grenze gesetzt ist. Zur Erforschung der Tautomerie ist neben rein chemischen Methoden die Anwendung physikalischer Hilfsmittel sehr wichtig — so insbesondere Ultraviolettsorption, Refraktometrie, die hauptsächlich v. A. u. w. für dieses Gebiet zugänglich gemacht hat, und neuerdings auch der Ramaneffekt —, da bei solchen physikalischen Untersuchungen ein Eingriff in den Bindungszustand der Atome in den tautomer reagierenden Molekülen unterbleibt und so eine Verschiebung des tautomeren Gleichgewichts oder eine Umlagerung vermieden wird.

Versuche, in theoretischer Richtung weiterzukommen, sind u. a. von Lew Kowarski²⁾ gemacht, der den *Bindungswchsel durch Elektronenverschiebung* (Polübergänge) ausdrückt, für die er als Ursache Ionisierungsvorgänge annimmt. (Mathematisch durchgerechnet sind seine Betrachtungen nicht.) Die tautomere Beweglichkeit wird durch alle diejenigen Einflüsse erhöht, die auch eine Begünstigung der Ionisierbarkeit bedingen. Diese Tatsache, die im Falle der Pinakolin- und Retropinakolinumlagerung schon von Meerwein³⁾ experimentell festgestellt wurde, wird auch durch eine Reihe neuerer Arbeiten experimentell bewiesen. So zeigt sich z. B., daß bei prototropen Systemen, d. h. solchen, bei denen die tautomere Beweglichkeit auf der Wanderung eines als Kation abspaltbaren H-Atoms beruht, die Erhöhung der Beweglichkeit mit der Fähigkeit der benachbarten Substituenten, Elektronen anzu ziehen, parallel geht⁴⁾ (diese entspricht ungefähr — nicht genau — der meta-dirigierenden Wirkung dieser Substituenten in einem Benzol-

kern⁵⁾). Entsprechend wird bei anionotropen Systemen, also solchen, bei denen die wandernde Gruppe als Anion abgespalten wird und als solches wandert, die Beweglichkeit des Systems durch solche Nachbarsubstituenten erhöht, die zur Abgabe von Elektronen fähig sind; das sind wiederum im allgemeinen solche mit o,p-orientierender Wirkung⁶⁾. Arylgruppen erhöhen gegenüber Alkylgruppen die Beweglichkeit tautomerisierender Anionen von Dreikohlenstoffsystemen⁷⁾, und zwar Naphthylgruppen stärker als Phenylgruppen⁸⁾. Eigentümlicherweise zeigt sich der aktivierende Einfluß der C₆H₅-Gruppe sowohl gegen anionotrope wie gegen prototrope Systeme⁹⁾.

Im Gegensatz hierzu erklärt Prévost¹⁰⁾ die tautomeren Vorgänge durch „*Synionie*“. Nach seiner Ansicht sollen die beiden tautomeren Formen eines Stoffes ein und dasselbe „tripolare“ Ion bilden, z. B.



Das abgespaltene negative Chlorion kann dann von diesem gemeinsamen tripolaren Ion an irgendeinem der beiden positiven Pole gebunden werden. In dieser Weise erklärt z. B. Prévost die Tatsache, daß Crotonalcohol und Methyl-vinyl-carbinol mit Trichloressigsäure dasselbe Gleichgewichtsgemisch ergeben¹⁰⁾, im Gegensatz zu den oben beschriebenen Beobachtungen.

¹⁾ R. P. Linstead, Journ. chem. Soc. London 1929, 2498. Burton u. Ingold, ebenda 1928, 904, und einige weitere Arbeiten von Ingold u. Thorpe. — Über den Einfluß der Größe der Substituenten auf die tautomere Beweglichkeit siehe Linstead, ebenda 1929, 2139; vgl. die Reihenfolge der Elektronegativität einiger organischer Radikale, Kharasch, Journ. chem. Education 5, 408 [1928], zit. bei Migita, Bull. chem. Soc. Japan 4, 57 [1929]. — Mit dem Einfluß der Substituenten auf die tautomere Beweglichkeit vgl. die neueren Arbeiten über die Umlagerungsfähigkeit der Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure, Linstead u. Mann, Journ. chem. Soc. London 1931, 726: Herabsetzung der hohen Umlagerungsfähigkeit durch γ -Substituenten. Siehe auch die neue Methode zur quantitativen Bestimmung solcher Gemische, Linstead u. Mann, ebenda 1931, 723.

²⁾ H. Burton, Proceed. Leeds philos. literary Soc. 2, 61 [1930]. Chem. Ztrbl. 1930, II, 3020. Siehe auch Journ. chem. Soc. London 1928, 904.

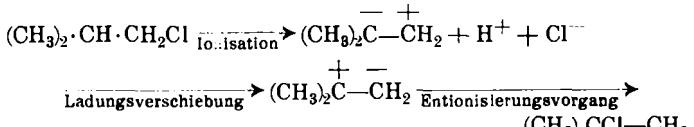
³⁾ H. Burton, Journ. chem. Soc. London 1929, 455; 1930, 249. Vgl. Kharasch, a. a. O.; Migita, a. a. O.

⁴⁾ H. Burton, ebenda 1931, 759. Vgl. Kharasch, Migita. ⁵⁾ Bull. Soc. chim. France (4) 49, 194 [1931].

⁶⁾ Prévost, Chem. Ztrbl. 1929, I, 865.

satz zu einer ganz andern Erklärung von Burton¹¹⁾, die Prévost jedoch widerlegen konnte¹²⁾.

Durch einen ähnlichen Begriff der „*Metationie*“ erklärt Prévost auch einige Isomerisationen gesättigter Verbindungen; hier handelt es sich jedoch wieder um Ladungsverschiebungen, und zwar in einem „bipolaren“ Ion, z. B. Umwandlung von Isobutylchlorid zu Tertiärbutylchlorid:



Die Ladungsverschiebung erfolgt dadurch, daß das tertiäre Kohlenstoffatom eine geringere Neigung besitzt, negativ zu werden, als das primäre.

Außer durch aktivierende (polarisierende) Substituenten wird natürlich die Ionisierbarkeit und damit die tautomere Beweglichkeit durch Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante erhöht. Dies ist nach Prévost¹²⁾ in der zitierten Untersuchung von Burton¹¹⁾ der Fall. So ist wohl auch die ketisierende Wirkung von Alkohol als Lösungsmittel auf Oxymethylenketone zu erklären, im Gegensatz zu Äther oder Benzol¹³⁾. Da starke Säuren mit den H⁺-Ionen verestern, im Gegensatz zu schwachen organischen, werden durch erstere tautomerisierbare Alkohole tautomerisiert, durch letztere normal verestert, indem hier das Ion C₄H₉O⁻ in Reaktion tritt, wie obiges Beispiel der isomeren Butenole zeigt¹⁴⁾. So geben auch die beiden Alkohole C₂H₅.CHOH.CH:CH₂ und C₂H₅.CH=CH.CH₂OH, von denen der sekundäre erst bei 360° teilweise zum primären isomerisiert wird, mit HBr ein und dasselbe primäre Bromid¹⁴⁾. Die Lage des Gleichgewichts von Tautomeren — wie auch in älteren Arbeiten gezeigt wurde — wird noch durch solche Momente wie z. B. Konjugation, sterische Effekte, Ringspannung u. dgl. beeinflußt¹⁵⁾. Ganz besonders stark tritt der Einfluß der Konjugation am Beispiel des α -Phenylacetessigesters zutage¹⁷⁾, der zu 37 bis 39% enolisiert ist¹⁸⁾.

Sterische und spannungstheoretische Einflüsse zeigen sich z. B. bei der Ring-Ketten-Tautomerie der δ -Ketodicarbonsäuren, worüber eine größere Zahl neuerer Arbeiten von Quadrat-I-Khuda vorliegt¹⁹⁾. Die Tendenz zur Bildung eines Oxylactons (von Quadrat-I-Khuda inkorrekt erweise als Lactol bezeichnet) oder eines Dilactons ist bei der Cyclohexan-aceton-malonsäure größer als bei dem ent-

¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1930, 248.

¹²⁾ Bull. Soc. chim. France (4) 49, 261 [1931].

¹³⁾ H. Kumar Sen u. K. Mondal, Journ. Indian chem. Soc. 5, 609 [1928]. Chem. Ztrbl. 1929, I, 1100.

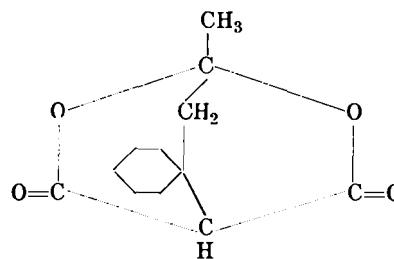
¹⁴⁾ Prévost, Compt. rend. Acad. Sciences 187, 1052 [1928]. Chem. Ztrbl. 1929, I, 868. Weitere katalytische Wirkungen auf die Gleichgewichtseinstellung siehe G. A. R. Kon. Journ. chem. Soc. London 1929, 1269; 1931, 248.

¹⁵⁾ R. P. Linstead, Journ. chem. Soc. London 1929, 2498. Weitere Beispiele bei R. F. Hunter, ebenda 1930, 2190. Vgl. zu dieser Arbeit über die Tautomerie heterocyclischer Verbindungen auch folgende Arbeiten dieses Autors: Journ. chem. Soc. London 1930, 125941; Journ. Indian chem. Soc. 8, 147 [1931]; Chem. Ztrbl. 1931, II, 2012. Vgl. auch Froom u. Kapeller, LIEBIGS Ann. 467, 240 [1928].

¹⁶⁾ Auwers u. Wolter, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1496 [1931].

¹⁷⁾ Andere Befunde von Post u. Michalek (Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4358 [1930]) beruhen auf falscher Auswertung der spektrometrischen Daten.

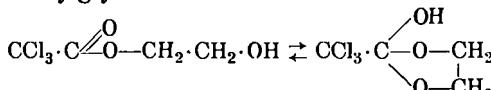
¹⁸⁾ Zusammenfassung dieser Arbeiten siehe bei J. N. E. Day, Science Progress 25, 12 [1930].



Dilacton der Cyclohexan-1-aceton-1-malonsäure.

sprechenden Cyclopentanderivat, weil in ersterem Falle der am Spiro-Kohlenstoffatom hängende Ring beweglicher ist²⁰⁾. Während oben bei den 3-C-Systemen von dem Einfluß der Substituenten auf die tautomere Beweglichkeit die Rede war, zeigt sich bei diesen Beispielen ein Einfluß²¹⁾ der Größe der Substituenten auf die Richtung des Tautomerisierungsvorganges, und zwar nimmt bei diesen δ -Keto-dicarbonsäuren die Lactonierungstendenz in folgender Reihe ab: Cyclohexan > gem.-Diäthyl > gem.-Methyl-äthyl > gem. Dimethyl²²⁾. Eine ähnliche Regelmäßigkeit fanden Weygand und Baumgärtel²³⁾ in der Enolisierungstendenz von β -Diketonen mit gerader offener Kette (Acetylacetone im Gleichgewicht 76,4% Enol, 100% beim n-Decoyl-aceton).

Eine besondere Art von Ring-Ketten-Tautomerie machen Hibbert und Mitarbeiter²⁴⁾ für Acylwanderungen verantwortlich, indem sie einen älteren Erklärungsversuch von E. Fischer für einen Sonderfall experimentell zu stützen vermögen. Nach E. Fischer²⁵⁾ beruht die Wanderung auf einer intermediären cyclischen Acetalbildung. Nach Hibbert soll nun die Leichtigkeit dieser Ringbildung von der Beweglichkeit des Hydroxyl-Wasserstoffatoms, von der negativen Polarität der Carbonylgruppe und von der räumlichen Beziehung beider Gruppen zueinander abhängen. Theoretisch soll bei allen mehrwertigen Hydroxylverbindungen mit einer freien OH-Gruppe in räumlicher Nähe zu einer polaren C=O-Gruppe ein Gleichgewicht zwischen Ring- und Kettenform bestehen. Untersuchungen von Meerwein und Sönke²⁶⁾, die zwar in teilweisem Widerspruch zu den Ergebnissen der Amerikaner stehen, lassen auch die intermediäre Acetalbildung als sehr wahrscheinlich erscheinen. Sie beweisen das Vorhandensein eines Gleichgewichtes zwischen normaler offener und cyclischer Ortho-ester-form in dem flüssigen Trichloracetylglykol:



²⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 713. Über Einfluß der Substituenten siehe ebenda S. 201.

²¹⁾ Damit wird die Ansicht von Thorpe bestätigt; Journ. chem. Soc. London 121, 1177, 1430, 1496 [1922]; 123, 113 [1923].

²²⁾ Quadrat-I-Khuda, ebenda 1929, 1913.

²³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 574 [1929].

²⁴⁾ Canadian Journ. Res. 4, 254 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, I, 3666. Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1601, 1943 [1929]. Vgl. auch Helferich, LIEBIGS Ann. 455, 173; 458, 111 [1927]. Kinetische Messungen über die Acylwanderungen in der Kohlenhydratgruppe hat K. Josephson ausgeführt; Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 3089 [1930].

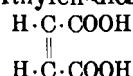
²⁵⁾ Ebenda 53, 1621, 1624 [1920]. Einen entsprechenden cyclischen Acetal-Dreiring nimmt A. E. Faworski bei der Umlagerung der α -Ketoalkohole an, z. B. Methylbenzoylcarbinol \rightarrow Phenylacetylcarbinol: $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---CH}_2\text{---CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{---C(OH)---CH}_2\text{---CH}_3$

$\text{---CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---CH}_2\text{---CH}_3$; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60, 369 [1928]. Chem. Ztrbl. 1930, I, 2536.

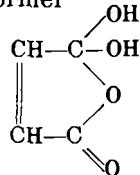
²⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2375 [1931].

Wie bei der Acylwanderung ein tautomeres Zwischenprodukt zur Erklärung des Reaktionsverlaufes angenommen wurde, so erklären auch K. H. Meyer²⁷⁾ und P. Kalnin²⁸⁾ den Mechanismus der Perkinschen Synthese durch ein tautomeres Zwischenprodukt des Essigsäureanhydrids, und zwar eines Enols. R. Kuhn und S. Ishikawa²⁹⁾ glauben Gründe für die intermediäre Bildung eines solchen Enols gefunden zu haben. Beweiskräftiger sind die Untersuchungen von E. Müller³⁰⁾, der ein geeignetes Untersuchungsobjekt zur Entscheidung dieser Frage in dem Homophthalsäureanhydrid fand. Während Kalnin ein bewegliches Aldehydwasserstoffatom zur Perkinschen Synthese für nötig erachtet, ist nach E. Müller ein reaktionsfähiges Carbonyl der einen und ein enolisierbares Anhydrid der anderen Komponente erforderlich.

Im Anschluß an die Erscheinung der Ring-Ketten-tautomerie ist auch die Frage nach der Konstitution der Maleinsäure zu erwähnen, für die neben der Formulierung als *cis*-Äthylen-dicarbonsäure



auch eine cyclische Formel



vorgeschlagen wird, für die besonders Anschütz in einer größeren Anzahl von Arbeiten eingetreten ist. Die Frage kann noch immer nicht mit Sicherheit entschieden werden. Während die spektrochemischen Befunde von v. Auwers und Harens³¹⁾ auf die cyclische Formel deuten, ohne sie zu beweisen, ergibt sich aus der Untersuchung der Ultraviolet-Absorption von A. Wassermann³²⁾ eher das Gegenteil von dem, was er beweisen wollte und zu beweisen glaubte. — Dagegen steht die Untersuchung der Ultraviolet-Absorption der Blausäure von L. Reichel und O. Strasser³³⁾ in guter Übereinstimmung mit den Raman-Untersuchungen von Dadien³⁴⁾, wonach im tautomeren Gleichgewicht mit der Nitrilform höchstens wenige Prozente der Isonitrilform vorhanden sein können. Quantitative Aussagen lassen sich noch nicht machen.

Während bei enolisierbaren Ketonen³⁵⁾ in Lösung und in der Schmelze stets ein Gleichgewicht zwischen Keto- und Enolform herrscht, fanden v. Auwers und Mitarbeiter³⁶⁾ durch spektrochemische Untersuchungen

²⁷⁾ LIEBIGS Ann. 398, 58 [1913].

²⁸⁾ Helv. chim. Acta 11, 977 [1928].

²⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2347 [1931]. Vgl. dazu ebenda 64, 2935 [1931]. ³⁰⁾ LIEBIGS Ann. 491, 251 [1931].

³¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1678 [1929].

³²⁾ LIEBIGS Ann. 488, 211 [1931]. Die chemische Beweisführung (ebenda) beruhte auf einem Irrtum; A. Wassermann, ebenda 492, 267 [1932].

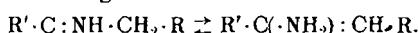
³³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1997 [1931].

³⁴⁾ Ebenda 64, 358 [1931].

³⁵⁾ Untersuchungen über Enolisierung der Ketone siehe Grignard u. Blanchon, Bull. Soc. chim. France (4) 49, 23 [1931].

³⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1072 [1930]; 64, 2748, 2758 [1931]. Beschreibung einiger Enaminketone bei Benary, ebenda 63, 1573 [1930]. Eine entsprechende Tautomerie bei Oximen (vgl. Raikawa, ebenda 62, 2142 [1929]; Busch u. Kämmerer, ebenda 63, 649 [1930]) ist nach den spektrochemischen Untersuchungen nicht vorhanden; v. Auwers u. Wunderling, ebenda 64, 1806 [1931]. Vgl. hierzu Busch, ebenda 64, 1816 [1931].

über Ketimid-Enamin-Tautomerie, daß bei enaminisierbaren Ketimiden fast immer praktisch reine Enaminform vorliegt.



Die *Kinetik* der tautomeren Umlagerung zwischen Keto- und Enolform des Acetessigesters bei der Hochvakuumdestillation und bei Zusatz von Katalysatoren wurde von F. O. Rice und J. J. Sullivan³⁷⁾ untersucht. C. W. Shoppee und C. K. Ingold³⁸⁾ fanden geeignete Untersuchungsobjekte zur Bestimmung der tautomeren Umlagerungsgeschwindigkeit und des tautomeren Gleichgewichts³⁹⁾ in den beiden Phenylmethoxyphenyl-propylenen, die nicht so leicht beweglich sind wie die bisher untersuchten Systeme dieser Art.

Innermolekulare Umlagerungen.

Es ist nicht möglich, eine scharfe Grenze zwischen den Begriffen Tautomerie einerseits und innermolekulare Umlagerungen andererseits zu ziehen. Es kommt oft auf die Versuchsbedingungen an, ob ein System ausgesprochen tautomeren Charakter besitzt oder ob es irreversibel umlagerungsfähig ist. Insbesondere können die im Kapitel über Tautomerie besprochenen Acylwanderungen gut auch als innermolekulare Umlagerungsreaktionen angesehen werden. Ebenso können bisweilen solche in diesem Kapitel geschilderte Umlagerungen auch zu tautomeren Gleichgewichten führen.

Theoretische Betrachtungen über unter Umlagerung verlaufende Reaktionen sind in den letzten Jahren hauptsächlich für die Pinakolin- und Retropinakolinumlagerungen, sowie die Beckmannsche Umlagerung angestellt worden. Die Richtungen, in denen sich die Versuche solcher theoretischen Deutungen bewegen, sollen im folgenden kurz skizziert werden.

Für die Pinakolin- und Retropinakolinumlagerungen hat schon vor längerer Zeit Meerwein gezeigt⁴⁰⁾, daß hier eine Isomerisation der Ester starker Säuren vorliegt, welche durch Ionisierung bedingt ist. In welcher Richtung eine Isomerisation des Kations verläuft, darüber äußert sich Meerwein nicht; auf eine von ihm früher aufgestellte Theorie der Valenzbeanspruchung⁴¹⁾ ist er nicht mehr zurückgekommen. Eine mehr ins einzelne gehende Vorstellung vom Verlauf der Umlagerungen hat sich C. W. Shoppee⁴²⁾ gemacht, der eine „Pinakon-Elektronenverschiebung“ für verschiedene Umlagerungsreaktionen annimmt. Diese Elektronenverschiebung besteht im folgenden: Die wandernde Gruppe wandert als Anion, indem sich das Elektronendublett, durch das sie gebunden war, mit ihr von einem Oktett zum benachbarten bewegt, welch letzteres durch den Verlust eines Dubletts, mit dem die eine Hydroxylgruppe als Anion

³⁷⁾ Trans. Faraday Soc. 24, 678 [1928]. Chem. Ztbl. 1929, I, 838. Vgl. auch Journ. Amer. chem. Soc. 50, 3048 [1928].

³⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 447.

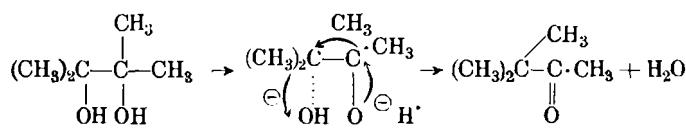
³⁹⁾ Einen kleinen Beitrag zu der Frage, ob die Alkalienolate im Gleichgewicht mit der tautomeren metallorganischen Ketoverbindung sind, geben R. Cornubert u. Mitarb., Bull. Soc. chim. France (4) 49, 1264 [1931]. Sie glauben, die Frage bejahen zu können. — Über neuere Gleichgewichtsuntersuchungen an α -Diketonen siehe H. Moureau, Trans. Faraday Soc. 24, 562 [1928]; Compt. rend. Acad. Sciences 188, 504, 1413, 1557 [1929]; Chem. Ztbl. 1929, I, 834, 2047; II, 737, 1406; 1931, I, 456; ferner Ztschr. angew. Chem. 42, 49 [1929].

⁴⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 2500, bes. 2508 [1922]. LIEBIGS Ann. 435, 174, 190, 207 [1924]; 453, 16; 455, 227 [1927].

⁴¹⁾ LIEBIGS Ann. 419, 121 [1919].

⁴²⁾ Proceed. Leeds philos. literary Soc. 1, 301 (Chem. Ztbl. 1929, I, 1321).

abgespalten ist, zum Sextett geworden war und nun wieder zum Oktett vervollständigt wird:



In welcher Richtung eine Umlagerung verläuft, vermag man mit dieser Theorie auch nicht vorherzusagen. Solche Voraussagen glaubt Migita⁴⁵⁾ von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus machen zu können. Er betrachtet die drei verschiedenen Umlagerungen, die trisubstituierte α -Glykole mit verdünnter oder konzentrierter H_2SO_4 erleiden können, nämlich Semihydrobenzoinumlagerung (I), Vinyl-dehydratisierung ohne Veränderung des Kohlenstoffskeletts (II) und Semipinakoliumlagerung (III), vom Standpunkte der Elektronentheorie der Valenz.

- (I) $RR'C(OH)\cdot CHR''(OH) \rightarrow (RR'C\cdot CHR''(O\cdot)) \rightarrow RR'R'C\cdot CHO$
- (II) $RR'C(OH)\cdot CHR''(OH) \rightarrow (RR'C=CR''(OH)) \rightarrow RR'CH\cdot COR''$
- (III) $RR'C(OH)\cdot CHR''(OH) \rightarrow (RR'C(O\cdot)-CHR'') \rightarrow R\cdot CO\cdot CHR'R''$

Migita schreibt bei diesen Umlagerungen verdünnter H_2SO_4 einen rein katalytischen, konzentrierter einen substituierenden Einfluß zu. Ob nun tertiäres (I u. II) oder sekundäres (III) Hydroxyl, bzw. in ersterem Falle außerdem das Wasserstoffatom der sekundären OH-Gruppe (I) oder das unmittelbar am sekundären C-Atom sitzende (II) als Ionen abgespalten werden, hängt vollständig von der diesen Hydroxylgruppen bzw. Wasserstoffatomen durch die mehr oder weniger ausgeprägte Elektronegativität der Radikale $R^{(i)}$ induzierten Polarität ab. Infolge der Elekropositivität des Wasserstoffs ist in den meisten Fällen das sekundäre C-Atom stärker negativ polarisiert als das tertiäre, infolgedessen die tertiäre OH-Gruppe wiederum stärker negativ als die sekundäre, so daß erstere stärker geneigt ist, durch den Einfluß der H^+ -Ionen der katalysierenden Säure als Anion abgespalten zu werden. Ist jedoch R'' eine stark negative Gruppe, so kann deren Einfluß gegen den des H-Atoms überwiegen, so daß die sekundäre Hydroxylgruppe abgespalten wird und eine Semipinakoliumlagerung resultiert. Durch entsprechende Gedankengänge versucht Migita alle sich in diesem Zusammenhang aufdrängenden Fragen zu erklären, so auch in dem theoretisch etwas komplizierteren Beispiele der Semihydrobenzoinumlagerung des α,α -Dimethyl- β -acetyl-glykols⁴⁶⁾, ferner bei der semipinakolinen Desaminierung tertiärer Aminoalkohole⁴⁷⁾. Nach Migita kommt also den einzelnen Gruppen keine spezifische Wanderungstendenz zu, sondern das Zusammenwirken verschiedener Effekte valenz- und elektronentheoretischer Art bestimmt, welche der in Frage kommenden Gruppen wandert. Dagegen wird in den Arbeiten von Orékhoff⁴⁸⁾, Tiffeneau und Lévy das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten verschiedener Radikale als durch deren „Affinitätsgehalt“ bestimmt angenommen. Die gleichen Forscher berücksichtigen bei ihrer Interpretation über den Verlauf der Umlagerungen die Meerweinschen Ergebnisse über die Ionisation der Ester nicht, sondern arbeiten noch mit der alten Tiffeneauischen Hypothese von der intermediären Bildung eines Radikals mit zwei freien Valenzen⁴⁹⁾. Wie

⁴⁵⁾ Bull. chem. Soc. Japan 4, 57 [1929].

⁴⁶⁾ Ebenda 4, 225 [1929].

⁴⁷⁾ Ebenda 3, 308 [1928]. Chem. Ztrbl. 1929, I, 1218.

⁴⁸⁾ Z. B. Bull. Soc. chim. France (4) 47, 621 [1930].

⁴⁹⁾ E. Bergmann u. W. Schuchardt halten dieses Reaktionsschema für einen gewissen theoretischen Abschluß; LIEBIGS Ann. 487, 225 [1931].

schwierig die Verhältnisse für eine wirklich sichere Voraussage der Richtung, in der eine Umlagerung erfolgt, liegen, findet sich in einer Arbeit von A. McKenzie und A. K. Mills⁵⁰⁾ ausgesprochen. Danach hängt die von Fall zu Fall verschiedene Wanderungstendenz der einzelnen Radikale⁵¹⁾ von den Versuchsbedingungen ab. Das unterschiedliche Verhalten von 1,2-Diphenyl-1-anisyl-2-aminoäthan-1 und von 1-Phenyl-1-anisyl-2-aminoäthan-1 bei der Desaminierung, wobei beim ersten Alkohol die Phenyl-, beim zweiten die Anisylgruppe leichter wandert⁵²⁾, läßt sich nach der Theorie von Migita besser erklären; immerhin werden sicherlich beide Ursachen zusammenwirken. — Bei der Untersuchung, welche Gruppe wandert, kann unter Umständen die polarimetrische Methode herangezogen werden, wenn nämlich bei der Wanderung der einen Gruppe ein inaktiver, bei der Wanderung der anderen ein aktiver Stoff entsteht⁵³⁾.

Rechnerische Betrachtungen über verschiedene organische Umlagerungen wurden von W. M. Latimer⁵⁴⁾ angestellt. Er verglich die Abstoßungsenergien der Atomkerne vor und nach der Umlagerung und fand, daß weitaus die meisten Umlagerungen unter Abnahme der Abstoßungsenergie verlaufen.

Von den *experimentell bearbeiteten Umlagerungsreaktionen* sind von besonderem Interesse die der Pinakolin- und Retropinakoliumlagerung ähnlichen Umlagerungen⁵⁵⁾ und die Beckmannsche Umlagerung⁵⁶⁾. Experimentell ist das Gebiet der Pinakolin- und Retropinakoliumlagerung vom Standpunkte der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der Radikale am ausführlichsten von der französischen Schule (Tiffeneau, Lévy, Orékhoff) bearbeitet worden⁵⁷⁾. Die wohl am längsten bekannte Retropinakoliumlagerung ist die Bildung von Bornylchlorid aus Pinen über das Pinenhydrochlorid⁵⁷⁾. Delépine, Reisman und Suaud⁵⁸⁾ fanden nun, daß unter etwas anderen Versuchsbedingungen auch Derivate des Fenchylalkohols entstehen können, indem eine zweite Retropinakoliumlagerung in anderer Richtung nebenhergeht.

Einige neue Fälle von Pinakoliumlagerungen wurden von W. Hückel und Mitarbeitern beobachtet, z. B. die Bildung desselben Cyclohexanon-spiro-cyclopentans⁵⁹⁾, das Meiser⁶⁰⁾ durch Pinakoliumlagerung des Cyclo-

⁵⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1784 [1929]. Vgl. auch E. Bergmann u. Schuchardt, LIEBIGS Ann. 487, 234 [1931].

⁵¹⁾ Vgl. die in der Arbeit zit. Lit. u. a. Bachmann u. Shankland, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 306 [1929]. Chem. Ztrbl. 1929, I, 1337.

⁵²⁾ Oréchow u. Roger, ebenda 1925, I, 1072.

⁵³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 51, 3185 [1929].

⁵⁴⁾ Siehe den Überblick über die wichtigsten Umlagerungen in der Terpenreihe von O. Gerhardt, Riechstoffind. 5, 17 [1930].

⁵⁵⁾ Eine Zusammenstellung der Oximumlagerungen in der Gruppe der Gallensäuren befindet sich in dem Vortrag von M. Schenck, Ztschr. angew. Chem. 42, 61 [1929].

⁵⁶⁾ Bull. Soc. chim. France (4) 49, 1595, 1606, 1617, 1661, 1709, 1721, 1730, 1738, 1754, 1757, 1765, 1776, 1788, 1795, 1806, 1811, 1823, 1830, 1838, 1840, 1847 [1931].

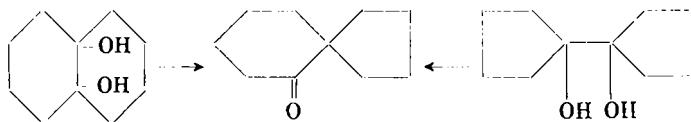
⁵⁷⁾ Meerwein, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 1825 [1920]; 55, 2521 [1922].

⁵⁸⁾ Bull. Soc. chim. France (4) 47, 966 [1930].

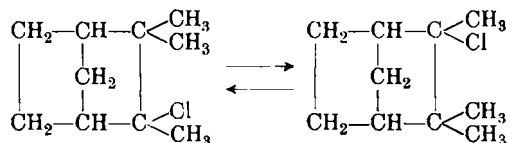
⁵⁹⁾ Über Kontaktisomerisation des aus diesem Spirocyclodekanon erhaltenen Spirocyclodekans siehe Zelinsky u. Schuikin, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2180 [1929].

⁶⁰⁾ Ebenda 32, 2049 [1899].

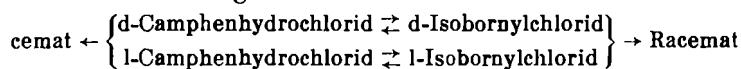
pentanonpinakons erhielt, aus Dekalin-9,10-diol ebenfalls durch Pinakolinumlagerung⁶¹).



Daß auch bei Alkoholen, die keine Pinakolinalkohole sind, Umlagerungen eintreten können, zeigt das Beispiel des Cyclohexyl-cyclohexanols, aus dem bei der Wasserabspaltung mit $ZnCl_2$ Cyclohexyl-cyclopentylmethan entsteht⁶²), während bei der entsprechenden Behandlung des niedrigeren ringhomologen Cyclopentyl-cyclopentanols eine andere Umlagerung eintritt, indem sich fast ausschließlich $\Delta_{9,10}$ -Oktalin bildet⁶³). Auch tertiäre Alkohole sind unter entsprechenden Bedingungen einer der Retropinakolinumlagerung sekundärer Alkohole analogen Umlagerung fähig. Solche Umlagerungen sind, wie man neuerdings erkannt hat, Ursache einer Reihe von Racemisierungsvorgängen in der Campherreihe, die man früher anders gedeutet hat. So besteht z. B. die Racemisation des Camphenhydrochlorids in einer normalen Pinakolinumlagerung, wobei tertiäres Cl und quartäres CH_3 ihren Platz wechseln⁶⁴):



Die beiden Formen sind strukturell gleich, jedoch Spiegelbild-Isomere, wenn der Platzwechsel in cis-Stellung erfolgt, wie man an den räumlichen Modellen sieht. Die Einstellung des Gleichgewichts bedeutet mithin eine Racemisierung des optisch aktiven Camphenhydrochlorids. Da nun weiter d- und l-Isobornylchlorid und Camphenhydrochlorid sich ineinander umlagern können, wird die Racemisierung des Isobornylchlorids auf folgende Weise erklärt:



Houben und Pfankuch halten die Meerweinsche Erklärung der beobachteten Racemisierung, die 2,6-Oscillation des Halogenatoms⁶⁵), für unrichtig⁶⁶). Sie erbringen nämlich Beweise dafür, daß die von Meerwein für 2,6-Dichlorcamphan gehaltene Verbindung in Wirklichkeit 2,4-Dichlorcamphan ist⁶⁷). Lipp⁶⁸) weist jedoch darauf hin, daß man für die Deutung anderer Isomerisationen, z. B. in der Fenchonreihe, die Meerweinsche Annahme nicht entbehren könne.

Bei unsymmetrisch substituierten Camphenhydrochloriden hat natürlich der Platzwechsel von Methyl und Chlor auch eine Strukturänderung (ohne Ringisomerisation) zur Folge; das neugebildete Camphenderivat muß aber, ebenso wie im Falle der Umlagerung einer symmetrisch gebauten Verbindung, seinem räumlichen Bau nach dem optischen Antipoden des Ausgangsstoffes

⁶¹ Hückel u. Danneel, LIEBIGS Ann. 474, 127 [1929].

⁶² Hückel u. Neuhöffer, ebenda 477, 99 [1930].

Analogie: Vavon, Compt. rend. Acad. Sciences 186, 702 [1928].

⁶³ Hückel u. Gercke, LIEBIGS Ann. 477, 131 [1930].

⁶⁴ Houben u. Pfankuch, ebenda 489, 195 ff. [1931].

⁶⁵ Meerwein u. Wortmann, ebenda 435, 190 [1924].

Meerwein u. Montfort, ebenda 435, 213 [1924].

⁶⁶ Houben u. Pfankuch, I. c., ferner LIEBIGS Ann. 483, 273 [1930].

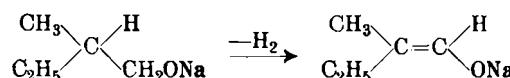
⁶⁷ Ebenda 489, 204 [1931].

⁶⁸ Vortrag auf der Tagung der Nordwestdeutschen Chemiedozenten in Hamburg 1931. Veröffentlicht Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 243, Fußnote 11 [1932].

entsprechen. Man hat in dieser sogenannten „Camphenumlagerung 2. Art“ ein Mittel, aus der D-Campherreihe in die L-Campherreihe und umgekehrt zu gelangen. Houben und Pfankuch haben auf diese Weise auch d- in l-Campher übergeführt.

In ganz entsprechender Weise erklärt Bredt die Racemisierung der Camphen-cis-trans-(meso-carbonsäure) bzw. der cis-trans-Iso-borneol-ortho-carbonsäure⁶⁹). Bredt führt außerdem eine Reihe weiterer Beispiele für Umlagerungen unter Verschiebung eines Methyls aus der gem-Dimethylgruppe an⁷⁰). Von derartigen Beispielen fallen in die Berichtsjahre die Umwandlung des α -Phenylcamphens in Phenylisoborneol⁷¹) und des Fenchylalkohols in Mesantenol⁷²).

Die in diesem Zusammenhang erwähnten Racemisationen und sterischen Umlagerungen sind Umlagerungen, die aufs engste mit den Umlagerungen der Pinakone zusammenhängen. Dagegen haben die lange bekannten sterischen Umlagerungen der Natriumverbindungen einer Reihe von optisch aktiven⁷³) oder diastereomeren⁷⁴) Alkoholen in der Wärme ihre Ursache in der intermediären Bildung eines Enolats. Dieses geht durch Dehydrierung aus dem Alkoholat hervor, wobei eine Doppelbindung am ursprünglich asymmetrischen C-Atom entsteht, z. B.



Dieser Verlauf der Umlagerung wurde von W. Hückel und H. Naab am Beispiel der Dekalolate bewiesen⁷⁵).

Bei der katalytischen Wasserabspaltung mittels Aluminiumoxyd, Kohle u. dgl. tritt eine Änderung des Kohlenstoffgerüsts im allgemeinen seltener ein als bei der thermischen Zersetzung der Ester, doch erfolgt eine solche bei Pinakolinalkoholen bisweilen doch sehr glatt⁷⁶). Bei der Dehydratation des Fenchylalkohols mit Aluminiumphosphat bei etwa 190° fanden Toivonen und Tikkainen eine sonst bei diesem Alkohol noch nicht beobachtete Atomverschiebung⁷⁷). Unter den Bedingungen der Pinakolinumlagerung reagiert das Santenglykol fast ausschließlich (es entstehen nur 5% Camphenilon) unter völliger Zertrümmerung des Moleküls⁷⁸).

Daß bei Semipinakolinumlagerungen optisch aktiver trisubstituierter α -Diglykole bzw. bei der semipinakolinen Desaminierung entsprechender Aminoalkohole die op-

⁶¹ Journ. prakt. Chem. (2) 131, 140 ff. [1931].

⁶² Loc. cit., 142.

⁶³ S. Nametkin u. Mitarb., Journ. prakt. Chem. (2) 124, 150 [1930]. Vgl. auch die entsprechende Umwandlung des α -Methylcamphens in 4-Methyl-isoborneol; Nametkin u. Brüssoff, LIEBIGS Ann. 459, 156 [1927]. (Zur Festlegung der Konstitution des 4-Methyl-isoborneols siehe auch M. Bredt-Savelsberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 600 [1931].)

⁶⁴ Toivonen, Acta Chem. Fennica II, 169 [1929].

⁶⁵ Le Bel, Compt. rend. Acad. Sciences 87, 213 [1878]. Guye u. Gautier, Bull. Soc. chim. France (3) 11, 1173 [1894].

⁶⁶ Wagner u. Brykner, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 35, 537 [1903]. Schnitz & Co., Chem. Ztrbl. 1909, II, 1392. Windaus, Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 1724, 1733 [1916]. Besonders Vavon, Bull. Soc. chim. France (4) 39, 1142 [1926]; 41, 361, 681, 1643 [1927]; 49, 572 [1931].

⁶⁷ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2137 [1931].

⁶⁸ Siele P. Lipp, LIEBIGS Ann. 480, 300 [1930].

⁶⁹ Suomen Kemistilehti 2, 169 [1929]. Chem. Ztrbl. 1931, II, 2150.

⁷⁰ J. Palmén, III. Nordiska Kemistmötet 1926, 195 [1928]. Chem. Ztrbl. 1929, I, 1446.

sekundärer Alkohole, ist besonders von G. Vavon in Fortsetzung seiner früheren diesbezüglichen Arbeiten weiter verfolgt worden. Er untersucht systematisch an einer außerordentlich großen Zahl von Beispielen die Veresterungsgeschwindigkeiten solcher cis-trans-isomeren Alkohole bzw. die Verseifungsgeschwindigkeiten ihrer Ester, besonders der sauren Phthalate und sauren Succinate. Nach der Theorie der „sterischen Hinderung“, die von ihm auf die Konfigurationsbestimmung cis-trans-isomener Verbindungen übertragen wurde⁹⁶), kommt den trans-Verbindungen eine geringere sterische Hinderung und damit größere Reaktionsfähigkeit zu als den cis-Verbindungen. Die so erhaltenen Resultate stimmen stets überein mit dem Skita-schen Zuordnungsprinzip, wonach den durch katalytische Hydrierung in saurer Lösung überwiegend entstehenden Alkoholen die cis-, den durch alkalische Reduktion der Ketone erhaltenen die trans-Konfiguration zukommt. Desgleichen ist Übereinstimmung mit der Auwers-schen Regel vorhanden, und Abweichungen treten nur da auf (z. B. beim Menthol und Neomenthol⁹⁷), wo die Unterschiede in den physikalischen Konstanten zu gering sind, um sichere Schlüsse auf die Konfiguration zuzulassen.

Eine ebensolche Regelmäßigkeit, wie die cis-trans-isomeren cyclischen Alkohole in bezug auf Reaktionsgeschwindigkeit bzw. sterische Hinderung zeigen, findet sich bei der Wasserabspaltung, die eine Folge der thermischen Zersetzung ihrer Ester ist. Entgegen der alten Anschauung von J. Wislicenus, die u. a. schon von Michael — der allerdings die ganze stereochemische Vorstellungsweise von van't Hoff ablehnte — widerlegt wurde, tritt eine Abspaltung im allgemeinen leichter aus trans-Stellung heraus als aus cis-Stellung, so daß also die cis-Alkohole, bei denen Hydroxyl und tertiäres H-Atom in trans-Stellung zueinander stehen, leichter Wasser abspalten unter Bildung eines ungesättigten alicyclischen Kohlenwasserstoffes als die trans-Alkohole⁹⁸). Vavon hat bisher nur eine Ausnahme gefunden (die beiden cis-trans-isomeren 2c,5c-Di-n-propylcyclopentanole-1c bzw. t). Die leichtere trans-Abspaltung, die der grob-anschaulichen Vorstellung von Wislicenus widerspricht, erklären Vavon und W. Hückel mit der geringeren Stabilität der cis-Form, die aus der Umwandelbarkeit ihres Natriumderivats bei höherer Temperatur folgt (vgl. sterische Umlagerungen) und die Vavon häufig zur Darstellung der trans-Alkohole benutzt. W. Hückel hält aus theoretischen Überlegungen dasjenige Molekül für weniger stabil, in dem sich die Kraftfelder der Substituenten infolge ihrer räumlichen Nähe stören und ihre Elektronenhüllen infolgedessen gegenseitig deformieren. Eine Abspaltung wird daher bei einem cis-Ester leichter erfolgen, da hier die leicht polarisierbare Estergruppe unter dem deformierenden Einfluß der wenig polarisierbaren Alkylgruppe steht⁹⁹). Für das Stereoisomerenpaar cis- und trans-o-Methylcyclohexanol ist durch Bestimmung der Verbrennungswärme der größere Energieinhalt der cis-Form erwiesen worden¹⁰⁰). Wenn eine Wasserabspaltung in verschiedenen Richtungen verlaufen kann, so scheint

⁹⁶) Ein zusammenfassender Vortrag von Vavon über das Gesamtgebiet der sterischen Hinderung und die Anwendung dieser Theorie auf das Studium der cis-trans-Isomerie cyclischer Verbindungen, sowie ein vollständiger Literaturnachweis befindet sich in Bull. Soc. chim. France (4) 49, 937 [1931].

⁹⁷) Ebenda (4) 39, 672 [1926].

⁹⁸) Ebenda (4) 49, 567 [1931].

⁹⁹) LIEBIGS Ann. 477, 156 [1930].

¹⁰⁰) Skita u. Faust, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2892 [1931].

das Verhältnis der Geschwindigkeiten in diesen verschiedenen Richtungen wesentlich von der Art des Esters (Säurerestes) abzuhängen¹⁰¹).

Die auf der Theorie der sterischen Hinderung aufgebaute Konfigurationsbestimmung ist nicht ganz so sicher, wie auf den ersten Blick erscheint. Im Kapitel über Reaktionsgeschwindigkeit wird auf diese zu einer gewissen Unsicherheit der Methode führenden Komplikationen eingegangen werden. Aber trotz dieser Unsicherheiten kann die Theorie der sterischen Hinderung schon jetzt mit großer Wahrscheinlichkeit und Überzeugungskraft zur Konfigurationsbestimmung herangezogen werden, eben wegen der guten Übereinstimmung mit der Auwers-schen Regel, die, wenn auch gegen das Skita-sche Zuordnungsprinzip einige Einwände zu erheben sind und auch die Auwers-sche Regel in erster Linie als Erfahrungssatz gelten muß, einen außerordentlich hohen Grad von Sicherheit bietet¹⁰²).

In den Berichtsjahren hat Vavon diese Untersuchungen auf folgende Alkohole ausgedehnt: α -Propylcyclopentanol¹⁰³), α, α' -Dipropyl-cyclopentanol¹⁰⁴), o-Äthylcyclohexanol¹⁰⁵), o-Butylcyclohexanol¹⁰⁶). In allen Fällen werden, wenigstens wenn unter Anwendung von Katalysatoren (H⁺-Ionen) verestert wird — ohne Anwendung von Katalysatoren können die Unterschiede sehr gering werden oder gar im umgekehrten Sinne liegen —, die trans-Alkohole bedeutend rascher verestert und die Ester wiederum rascher verseift als die cis-Alkohole bzw. deren Ester. (Entsprechend wird das α, α' -cis-Dipropylcyclopentanon 44mal langsamer oximiert als α -Propylcyclopentanon und dieses 10mal langsamer als Cyclopentanon¹⁰⁷). Auch bei cis-trans-isomeren Säuren zeigen sich Unterschiede: Die cis-Hexahydro-o-phthalsäure wird langsamer verestert als die trans-Hexahydro-o-phthalsäure, und ebenso wird der cis-Ester langsamer verseift als der trans-Ester¹⁰⁸).

Im Zusammenhang mit den Arbeiten über die sterische Hinderung stehen die Erfahrungen, die Vavon¹⁰⁹) bei der Oxydation cis-trans-isomeren Alkohole mit Chromsäure gemacht hat. Die bei der Esterverseifung sterisch behinderte cis-Form wird in den meisten Fällen wesentlich rascher oxydiert als die trans-Form. Daraus geht hervor, daß für diese Reaktion eine sterische Hinderung nicht wirksam ist.

Die nach der Theorie zu erwartende und schon in früheren Arbeiten¹¹⁰) experimentell bestätigte Tatsache, daß die Größe der sterischen Hinderung mit Zahl, Größe und Verzweigung der Alkyle parallel geht und daß sowohl die absolute Größe der sterischen Effekte wie auch die Größe des Unterschiedes desselben zwischen cis- und trans-Form bei α -substituierten Alkoholen am größten, bei γ -substituierten am geringsten ist, wurde in den neueren Arbeiten durch weitere Beispiele erhärtet. Der genau entsprechende Parallelismus ist in bezug auf die Leichtigkeit der Wasserabspaltung vorhanden¹¹¹).

¹⁰¹) H. Naaab, Inaug.-Diss., Greifswald 1931.

¹⁰²) Eine ausführliche Diskussion der Leistungsfähigkeit der bisherigen Methoden zur Konfigurationsbestimmung alicyclischer Verbindungen befindet sich in der Inaug.-Diss. von W. Gelmroth, Greifswald 1931, und bei Vavon, Bull. Soc. chim. France (4) 49, 567 [1931].

¹⁰³) Ebenda (4) 45, 754.

¹⁰⁴) Ebenda (4) 45, 961.

¹⁰⁵) Ebenda (4) 45, 764.

¹⁰⁶) Ebenda (4) 49, 1853 [1931].

¹⁰⁷) Ebenda (4) 49, 666, 924, 1138 [1926]; 41, 357, 677, 1638 [1927]; 43, 667 [1928].

¹⁰⁸) Ebenda (4) 45, 299.

¹⁰⁹) Ebenda (4) 49, 567 [1931].

¹¹⁰) Ebenda (4) 39, 666, 924, 1138 [1926]; 41, 357, 677, 1638 [1927]; 43, 667 [1928].

¹¹¹) Ebenda (4) 49, 567 [1931].

Besonderes Interesse hat die Frage nach der Konfiguration des Borneols und Isoborneols. Nach Bredt¹¹²⁾ ist das Borneol die „Exo“-form, das Isoborneol die „Endo“-form. Gegen die sekundäre Natur des Isoborneols erhobene Einwände¹¹³⁾ wurden von P. Lipp¹¹⁴⁾ durch eingehende Untersuchungen über die Wasserabspaltung der beiden isomeren Alkohole, sowie durch spektrochemische Untersuchungen der erhaltenen Kohlenwasserstoffe beseitigt. Auf Grund der Reaktionsgeschwindigkeiten und aus theoretischen Überlegungen halten Vavon¹¹⁵⁾ und W. Hückel¹¹⁶⁾ die den Bredtschen entgegengesetzten Konfigurationen für möglich. Lipp¹¹⁷⁾ hält jedoch auf Grund stereochemischer Betrachtungen an den früheren Bredtschen Formeln fest, hält aber die Frage noch nicht für restlos geklärt.

Über den räumlichen Bau des Cyclohexanringes, den Baeuer für eben ansah, während er nach Sachse nicht eben ist, sondern in zwei, neuerdings in wenig schöner Ausdrucksweise „Wannen“- und „Sessel“-Form genannten Formen vorkommt, die nach Mohr aber so leicht ineinander und in alle Zwischenlagen übergehen, daß keine Isomeren isoliert werden können, liegt eine Reihe von Arbeiten vor. Wenn die Sachseschen, nicht ebenen Modelle starr wären, müßte die cis-Hexahydro-o-phthalsäure in optische Antipoden spaltbar sein. Diese Spaltung konnte von Werner und Conrad¹¹⁸⁾ nicht erzielt werden. Vavon¹¹⁹⁾ zeigte nun auch, daß der optisch aktive Monomethylester bei der Verseifung optisch inaktiv wird, ebenso das optisch aktive Monamid. Daraus folgt, daß die räumlichen Modelle von Sachse nicht starr sein können. Infolgedessen kommt die mögliche Zahl isolierbarer stabiler Isomeren der bei ebener Anordnung gleich. Die Angabe von Schrauth und Görig¹²⁰⁾, daß im Dicyclohexyl die beiden Sachse-Mohrschen Formen so weit stabilisiert wären, daß Isomere existenzfähig seien (sie glaubten drei isoliert zu haben), ist als auf einem Irrtum beruhend erkannt worden¹²¹⁾.

Die Hypothese von Schlenk und Bergmann¹²²⁾, nach der in aromatischen Ringsystemen mit mehreren Ringen diese Ringe entweder gegeneinander geneigt sein oder nicht eben gebaut sein sollen, konnte von mehreren Forschern¹²³⁾ widerlegt werden. —

Von den Arbeiten über stereoisomere Stickstoffverbindungen sind am umfangreichsten diejenigen über die Isomerie der Oxime. Die Konfigurationsbestimmung aus dem Verlauf der Beckmannschen Umlagerung, die im Endeffekt nach den Untersuchungen von Meisenheimer auf einen Platzwechsel der transständigen Substituenten hinausläuft, hat sich in einer

¹¹²⁾ Wüllner-Festschrift, Leipzig 1905, S. 120.

¹¹³⁾ Puxeddu, Gazz. chim. Ital. 59, 59 [1929]. Semmler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, 775 [1900]; „Die ätherischen Öle“, Bd. II, S. 82.

¹¹⁴⁾ LIEBIGS Ann. 480, 298 [1930].

¹¹⁵⁾ Bull. Soc. chim. France (4) 39, 925 [1926].

¹¹⁶⁾ LIEBIGS Ann. 477, 157 [1930].

¹¹⁷⁾ I. c.

¹¹⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 3046 [1899].

¹¹⁹⁾ Bull. Soc. chim. France (4) 45, 293 [1929].

¹²⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1900 [1923].

¹²¹⁾ Hückel u. Neunhoeffer, LIEBIGS Ann. 477, 106 [1930].

¹²²⁾ LIEBIGS Ann. 463, 125 [1928]; Chem. Ztrbl. 1928, II, 888.

¹²³⁾ Meisenheimer, LIEBIGS Ann. 469, 26 [1929]. Meerwein, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1046 [1929]. Kliegl, ebenda 62, 1327 [1929]. Haack, ebenda 62, 1771 [1929].

Reihe weiterer Fälle¹²⁴⁾ als zuverlässig erwiesen, doch wird von v. Auwers das Material noch nicht als so umfangreich erachtet, daß man jetzt schon von einem ausnahmslos geltenden Gesetz sprechen könne¹²⁵⁾.

Auch die spektrochemischen Methoden zur Konfigurationsbestimmung stereoisomerer Oxime führen nicht immer zum Ziel¹²⁶⁾. Eine Konfigurationsbestimmung der Oxime durch Vergleich ihrer physikalischen Eigenschaften mit orthosomeren Benzolderivaten entsprechend der Langsethschen Annahme¹²⁷⁾, die bei Äthylen-derivaten zum Ziel führt, ist nicht möglich¹²⁸⁾. Im allgemeinen muß noch heute bei der Konfigurationsbestimmung stereoisomerer Oxime und Dioxime den chemischen Methoden gegenüber physikalischen und physikalisch-chemischen der Vorzug gegeben werden¹²⁹⁾. Ein wertvolles Hilfsmittel ist z. B. im Verhalten gegen Nickel- und andere Schwermetallionen vorhanden¹³⁰⁾.

Die Konfigurationen der Oxime einiger ungesättigter Ketone sowie die Konfigurationen substituierter Zimtaldoxime und Zimtsäurenitrile haben v. Auwers und M. Seyfried¹³¹⁾ teils mit Sicherheit, teils mit großer Wahrscheinlichkeit bestimmt. Es hat sich gezeigt, daß die ungesättigten Ketone in alkalischer Lösung syn-Oxime zu bilden scheinen, in saurer anti-Oxime (syn und anti in bezug auf OH und Doppelbindung). Eine ähnliche Abhängigkeit der Bildung einer bestimmten Konfiguration vom Medium fand Ponzio¹³²⁾ für die substituierten Glyoxime.

Gegen die Hantzsch-Wernersche Theorie der Stereoisomerie der Oxime und Dioxime, die besonders durch die Arbeiten Meisenheimers bestätigt worden ist und deren Gültigkeit dieser Autor auch da¹³³⁾ erweisen konnte¹³⁴⁾, wo sie von verschiedenen Seiten¹³⁵⁾ angezweifelt wurde (Konstitution und Konfiguration der p-Methoxy-benzil-nono- und dioxime), wird nach wie vor von Ponzio ein scharfer Kampf geführt. Er nimmt energisch dagegen Stellung, die in der Stereochemie des Kohlenstoffs gültigen Anschauungen auf den Stickstoff zu übertragen¹³⁶⁾. Er wendet ein, daß sich die Dioxime nicht bei allen Reaktionen wie wahre Dioximinoverbindungen verhalten¹³⁷⁾. In einer größeren Zahl von Arbeiten¹³⁸⁾ führt er eine Reihe nicht ohne weiteres von der Hand zuweisender chemischer Gründe an, die sich mit der Hantzsch-Wernerschen Theorie offenbar nicht gut vereinbaren lassen. Aber trotz dieser großen Zahl von Einwänden erscheint das von Meisenheimer und anderen Forschern zusammengebrachte Material doch als eine genügende Stütze für die Hantzsch-Wer-

¹²⁴⁾ Z. B. die Arbeiten von Blatt, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1133, 4134 [1931].

¹²⁵⁾ v. Auwers u. M. Seyfried, LIEBIGS Ann. 484, 178, 212 [1930].

¹²⁶⁾ A. a. O. S. 218.

¹²⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. 118, 49 [1925].

¹²⁸⁾ v. Auwers u. Harres, ebenda (A) 143, 1 [1929].

¹²⁹⁾ Meisenheimer, Theilacker, LIEBIGS Ann. 469, 146 [1929].

¹³⁰⁾ Ebenda S. 133, ferner u. a. Hieber u. Leutert, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1839 [1929].

¹³¹⁾ LIEBIGS Ann. 484, 178, 212 [1930].

¹³²⁾ Gazz. chim. Ital. 59, 718 [1929].

¹³³⁾ LIEBIGS Ann. 444, 94 [1925].

¹³⁴⁾ Ebenda 469, 128 ff. [1929].

¹³⁵⁾ Ponzio, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1316 [1928]. Minunni, Gazz. chim. Ital. 58, 504 [1928]. Swietoslawski, Bull. Soc. chim. France (4) 35, 137 Anm. [1924].

¹³⁶⁾ Gazz. chim. Ital. 60, 49 [1930].

¹³⁷⁾ Ebenda 60, 49, 889 [1930].

¹³⁸⁾ Ebenda 59, 461, 552, 713, 718, 810 [1929]; 60, 49, 150, 415, 429, 436, 825, 886, 893 [1930]; 61, 51, 138, 561, 704, 943 [1931].

nerische Theorie. Nur muß man die ursprüngliche Hantzschsche Methode zur Konfigurationsbestimmung, wonach die leichter wasserabspaltenden Aldoxime die syn-Formen sind, als nicht genügend begründet ablehnen.

Sterische Reihen¹³⁹⁾.

Ungleich schwieriger als bei diastereomeren Verbindungen ist die Zuordnung zu einer bestimmten Konfiguration bei Verbindungen mit nur einem Asymmetriezentrum¹⁴⁰⁾. Die bedeutendsten Fortschritte auf diesem Gebiete haben K. Freudenberg und W. Kuhn zu verzeichnen¹⁴¹⁾. Die von den beiden Forschern schon vor den Berichtsjahren ausgeführten zahlreichen Arbeiten¹⁴²⁾ sind weitgehend vertieft und ergänzt worden, so daß die theoretische Grundlage der angewandten Methoden exakter erkannt ist und dadurch den ermittelten Konfigurationen eine recht große Sicherheit zukommt. Die physikalisch-theoretischen Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption, optischer Aktivität und Konfigurationsbestimmung sind hauptsächlich von W. Kuhn untersucht worden¹⁴³⁾, während K. Freudenberg diese physikalisch-theoretischen Ergebnisse zur Konfigurationsbestimmung chemisch ausgewertet hat¹⁴⁴⁾. Wichtige theoretische Zusammenhänge, die die aus empirischen Erfahrungen gewonnenen Anschauungen stützen, konnten dadurch ermittelt werden, daß es gelang, bei einer Reihe konfigurativ verwandter optisch aktiver Verbindungen die empirisch gefundenen Rotationsdispersions- und Absorptionskurven bezüglich der Drehungs- und Absorptionsbeiträge einzelner Gruppen zu analysieren und die Beziehungen zwischen Absorptionsbanden einzelner Substituenten und deren Drehungsbeiträgen rechnerisch zu erfassen. Aus dieser Analyse erhält man ein genaues Bild von der gegenseitigen Beeinflussung zur Drehung beitragender Gruppen, und der sogenannte optische Verschiebungssatz, auf dem der Vergleich sterischer Reihen beruht, sowie das Gesetz der Superposition (Additivität der Drehungsbeiträge der einzelnen Asymmetriezentren bei Diastereomeren) erhalten einen theoretischen Hintergrund. Die gegenseitige Beeinflussung benachbarter Substituenten kommt in der sogenannten Vizinalregel zum Ausdruck. Diese läßt sich kurz etwa so fassen: Durch einen chemischen Eingriff in einen an der Drehung wesentlich beteiligten Substituenten wird dessen Banden-Anisotropie und damit der Gesamtdrehwert der Verbindung, aber nicht der Einfluß dieses Substituenten auf die Drehungsbeiträge benachbarter Substituenten geändert, sofern

¹³⁹⁾ Eine zusammenfassende Arbeit über sterische Reihen von K. Freudenberg u. W. Kuhn, in der sowohl die physikalisch-theoretische als auch die chemische Seite eingehend behandelt wird, befindet sich Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 703 [1931].

¹⁴⁰⁾ Vgl. den zusammenfassenden Vortrag von B. Holmberg über Konfigurationsbestimmung bei Spiegelbildisomeren, Svensk Kem. Tidskr. 41, 60 [1929].

¹⁴¹⁾ Über Arbeiten anderer Forscher über die wichtigsten Gesichtspunkte der optischen Aktivität und darauf beruhende Konfigurationsbestimmungsmethoden siehe folgende zusammenfassende Darstellungen: P. P. Ewald, Trans. Faraday Soc. 26, 308 [1930]; F. M. Jaeger, Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 2, 330 [1930]; C. E. Wood u. S. D. Nicholas, Chem. News 139, 401 [1929]; 140, 3, 36, 58 [1930].

¹⁴²⁾ Die letzte derselben befindet sich Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1083 [1928].

¹⁴³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 190, 2367 [1930]. Ztschr. physikal. Chem. (B) 4, 14 [1929]; 8, 281 [1930]; 12, 389; 13, 379 [1931]. Trans. Faraday Soc. 26, 293 [1930].

¹⁴⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2380 [1930]. Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. 1931, Nr. 2, 3.

nicht durch den chemischen Eingriff der betreffende Substituent einen völlig anderen chemischen Charakter erhält. Die physikalische und theoretische Bearbeitung dieses Problems hat es auch ermöglicht, die Grenzen des Geltungsbereiches solcher Regeln zu bestimmen¹⁴⁵⁾, wie z. B. der Vizinalregel, des Superpositionsprinzips, der Huddsonischen Lactonregel¹⁴⁶⁾, der Huddsonischen Amidregel¹⁴⁷⁾, letzterer sowohl in ihrer ursprünglichen Fassung, wie in der Freudenberg'schen Formulierung als Verschiebungssatz¹⁴⁸⁾. Alle die Regeln sind keine Gesetze, sondern gelten nur näherungsweise und sind Einschränkungen unterworfen. Die Erkenntnis, daß die Huddsonischen Regeln nur einen recht engen Geltungsbereich besitzen, ist bedeutungsvoll für die Beurteilung stereochemischer Verhältnisse in der Zuckerchemie geworden.

Nach Schaffung eines guten experimentellen und theoretischen Fundaments können Freudenberg und Kuhn nunmehr eine ganze Reihe von Verbindungen einander konfigurativ zuordnen. So ergab sich, daß die rechtsdrehenden Azido-, Brom- und Chlorpropionsäure konfigurativ gleich sind, obwohl der Drehungsbeitrag der Azidobande dem der Brom- bzw. Chlorbande entgegengesetzt ist. Diese Säuren entsprechen sterisch der d-Milchsäure, dasselbe wurde für Benzoyl-, Acetyl- und Toluolsulfo-d-milchsäure festgestellt. Andererseits lassen insbesondere die Ergebnisse der theoretischen Betrachtungen erkennen, wie sehr eine Reihe ähnlich ausgeführter Konfigurationsbestimmungen der Sicherheit entbehrt, indem Stoffe, deren Bau zu großer chemische Verschiedenheit zeigt, verglichen wurden¹⁴⁹⁾. Besonders erscheinen nach allen Erfahrungen, die Freudenberg bei der Einordnung der Verbindungen in sterische Reihen gemacht hat, die von Emden¹⁵⁰⁾ über die sterische Anordnung der Atome in verschiedenen Alkaloiden angestellten Spekulationen zum mindesten sehr gewagt.

III. Ermittlung des feineren Baus der Moleküle mit physikalischen und physikalisch-chemischen Methoden.

Zusammenhänge zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften.

Außerordentlich umfangreich¹⁵¹⁾ sind in den Berichtsjahren die Arbeiten über das Dipolmoment¹⁵²⁾ organischer Verbindungen, das sich aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante für Gase und auch für Lösungen von Dipolsubstanzen in dipolfreien Lösungsmitteln ergibt. Die Größe des Dipolmomentes einer Verbindung ist bestimmt durch die Entfernung der Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen. Seine Größe läßt wichtige Schlüsse auf den feineren

¹⁴⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 706 ff. [1931].

¹⁴⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 32, 338 [1910]; 33, 405 [1911].

¹⁴⁷⁾ Literaturübersicht: Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 706 [1931].

¹⁴⁸⁾ Ebenda 56, 193 [1923].

¹⁴⁹⁾ Siehe die ebenda 63, 2381 [1930] angeführten Beispiele.

¹⁵⁰⁾ Helv. chim. Acta 12, 365 [1929].

¹⁵¹⁾ Wegen der außerordentlichen Fülle des Materials kann hier nur ein sehr kleiner Teil der vorhandenen Literatur zitiert werden. Vgl. auch Werner, diese Ztschr. 43, 663 [1930], u. Meyer, ebenda 43, 747 [1930].

¹⁵²⁾ Siehe folgende zusammenfassende Werke: P. Debye, Polare Moleküle (Leipzig 1929); Leipziger Vorträge 1929: Dipolmoment und chemische Struktur, herausgegeben von P. Debye; W. Hückel, Grundlagen der organischen Chemie, Bd. II, S. 36—54 (hier auch ziemlich vollständige Literaturangaben bis Ende 1930). Werner, Das elektrische Moment der Moleküle, Ztschr. angew. Chem. 43, 663 [1930].

räumlichen Bau der Moleküle zu¹⁵³⁾). Es ist nicht möglich, alle wichtigen Ergebnisse hier zu besprechen. Mit Hilfe der Dipolmomente ist eine absolute Konfigurationsbestimmung cis-trans-isomerer Verbindungen vom Typ des 1,2-Dichloräthylens möglich. In der symmetrisch gebauten trans-Form fallen die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen zusammen, die Verbindung zeigt kein Moment; die unsymmetrische cis-Verbindung hat ein erhebliches Moment¹⁵⁴⁾). Ganz entsprechend unterscheiden sich o- und p-substituierte Benzole¹⁵⁵⁾), die auch sonst oft in Parallel zu den cis-trans-isomeren Verbindungen hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften gesetzt worden sind¹⁵⁶⁾). Man kann den einzelnen Bindungen, z. B. der C—Cl- und C=O-Bindung, bestimmte Momente zuordnen¹⁵⁷⁾); in acyclischen Ketonen ist das Moment, das von der C=O-Gruppe herrührt, fast völlig gleich¹⁵⁸⁾). Bei starr gebauten Molekülen, wie es die Benzolderivate sind, läßt sich durch vektorielle Addition das Gesamtmoment eines Moleküls berechnen¹⁵⁹⁾); dabei ist aber zu berücksichtigen, daß die Momente verschiedenen Sinn haben können¹⁶⁰⁾). Abweichungen zeigen vor allem o-substituierte Benzolderivate infolge der gegenseitigen Wirkung der o-ständigen Substituenten aufeinander, die sich gegenseitig auseinanderdrängen scheinen¹⁶¹⁾). Weniger einfach gestaltet sich die Vorausberechnung der Momente der O- und N-Verbindungen. Es hat sich gezeigt, daß man an diesen Atomen eine Winkelung der Substituenten annehmen muß¹⁶²⁾), wie es die klassische stereochemische Theorie fordert. Bei aliphatischen Verbindungen, von denen besonders das 1,2-Dichloräthan untersucht worden ist¹⁶³⁾), folgt aus der Größe des Moments, daß nicht jede beliebige gegenseitige Lage der Chloratome, welche bei vollkommen freier Drehbarkeit der Kohlenstofftetraeder auseinander hervorgehen können, gleich häufig vorkommt, sondern gewisse Lagen infolge der Wechselwirkung der Chloratome bevorzugt sind¹⁶⁴⁾), entsprechend früheren stereo-

¹⁵³⁾ Eine Zusammenfassung über die modernen Grundlagen der Stereochemie auf Grund der Arbeiten von Weissenberg, Reis, Pope u. a. befindet sich bei W. A. Waters, *Science Progress* 25, 627 [1931].

¹⁵⁴⁾ Errera, *Compt. rend. Acad. Sciences* 182, 1623 [1926]; *Physikal. Ztschr.* 27, 764 [1926]; *Polarisation diélectrique, Presses Universitaires, Paris* 1928.

¹⁵⁵⁾ Siehe die zahlreiche Literatur bei W. Hückel, *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie II*, S. 43.

¹⁵⁶⁾ Z. B. v. Auwers, *LIEBIGS Ann.* 420, 84 [1920]. Vgl. damit ebenda 408, 212 215 ff. [1915], u. 419, 92 ff., 99 ff. [1919]. Langseth, zitiert bei v. Auwers u. Harres, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* 143, 1 [1929].

¹⁵⁷⁾ Williams, *Physikal. Ztschr.* 29, 683 [1928]. K. L. Wolf, *Ztschr. physikal. Chem. (B)* 3, 133 [1929].

¹⁵⁸⁾ Wolf, *Ztschr. physikal. Chem. (B)* 2, 39, 60 [1929]; 3, 137 [1929]. *Physikal. Ztschr.* 31, 227 [1930].

¹⁵⁹⁾ J. J. Thomson, *Philos. Magazine* 46, 513 [1923].

¹⁶⁰⁾ Williams, *Physikal. Ztschr.* 29, 683 [1928]. K. L. Wolf, *Ztschr. physikal. Chem. (B)* 3, 133 [1929]. Vgl. auch Hammick, New, Sidgwick, Sutton, *Journ. chem. Soc. London* 1930, 1880. Rule, Thompson, Robertson, ebenda 1930, 1889.

¹⁶¹⁾ W. Hückel, loc. cit. II, 44.

¹⁶²⁾ Siehe die Literatur bei W. Hückel, loc. cit. II, 38, 39, 47. Eine allgemeine Formel zur Berechnung solcher Momente siehe bei O. Fuhs, *Ztschr. physikal. Chem. (B)* 14, 339 [1931].

¹⁶³⁾ Williams, ebenda (A) 138, 75 [1928]. P. Groß, *Physikal. Ztschr.* 32, 587 [1931].

¹⁶⁴⁾ Vgl. P. Debye, *Ztschr. Elektrochem.* 36, 615 [1930]. Weißberger u. Sängewald, *Ztschr. physikal. Chem. (B)* 9, 133 [1930] (Stilbendichloride). Vgl. auch W. Hückel, ebenda (B) 2, 451 [1929], über Dipolmoment und freie Drehbarkeit bei Verbindungen vom Typus C_6 .

chemischen Annahmen von *Wislizenus*. Wie die Theorie erwarten läßt, ist das Moment temperaturabhängig¹⁶⁵⁾.

Wertvolle Ergänzungen über den Abstand entfernter Atome im Molekül ergeben die Untersuchungen über **Elektronenbeugung** von *Mark* und *Wierl*¹⁶⁶⁾ und die Methode der Streuung von Röntgenstrahlen in Gasen¹⁶⁷⁾.

Weitere wichtige Anhaltspunkte für den feineren räumlichen Bau ergeben sich aus dem **Kerreffekt**. (Polarisierbarkeit der Moleküle und Doppelbrechung im elektrischen Felde¹⁶⁸⁾). Zur Erkennung bestimmter Bindungszustände wird neuerdings mehrfach der **Raman-effekt** herbeigezogen, der es gestattet, die durch die gegenseitigen Schwingungen der Atome gegeneinander entstandenen Ultrarotfrequenzen zu messen¹⁶⁹⁾). Man kann einer ganzen Reihe von Bindungen, z. B. der C-H-Bindung in aromatischer Bindung, der C=C- wie der C=O-Doppelbindung bestimmte Frequenzen zuordnen und aus der Auffindung solcher Frequenzen auf das Vorliegen bestimmter Bindungen schließen. Weiter vermag man unter gewissen Voraussetzungen angenähert die Spaltungsarbeiten der betreffenden Bindungen zu berechnen.

Für die Bestimmung des Abstandes von Atomgruppen, und zwar von Carboxylen, wird in neuerer Zeit unter Zugrundelegung einer älteren Arbeit von *Bjerrum*¹⁷⁰⁾ aus dem Verhältnis der 1. und 2. **Dissoziationskonstanten** der Abstand der Carboxyle berechnet. Die Rechnungen von *Bjerrum*, die für kleinere Abstände nicht gelten, sind von *Gane* und *Ingold*¹⁷¹⁾ ergänzt worden, so daß sie nun auch für kleinere Abstände brauchbar sind. Messungen an substituierten Bernsteinäuren sind von *Kuhn* und *Wassermann*¹⁷²⁾, *Gane* und *Ingold*¹⁷³⁾ ausgeführt worden.

Refraktometrie: Mehr vom rein empirischen Standpunkt aus sind eine Reihe von erfahrungsmäßigen Regeln über den Zusammenhang zwischen physikalischen Eigenschaften und Konstitution benutzt und weiter ausgebaut worden. Der Geltungsbereich der *Auwers-Skita-schen Regel* und allgemein die Verwendung spektrochemischer Methoden zur Konstitutionsbestim-

¹⁵⁵⁾ Schleede u. Jung, *Ztschr. physikal. Chem. (B)* 4, 207 [1929]. L. Meyer, ebenda 8, 27 [1930]. *Physikal. Ztschr.* 32, 260 [1931]. Smyth u. Dornte, *Journ. Amer. chem. Soc.* 53, 2005, 4242 [1931].

¹⁶⁶⁾ Naturwiss. 18, 205 [1930]. *Ztschr. Elektrochem.* 36, 675 [1930]. *Physikal. Ztschr.* 31, 366 [1930]. Zusammenfass. Aufsatz von H. Mark, *Ztschr. angew. Chem.* 44, 125, 525 [1931]; ferner *Fortschr. Chem. Physik u. physikal. Chem. (B)* 21, Nr. 4, 1 [1931]. Siehe auch Heß, Trogus u. Halberschadt, *Naturwiss.* 18, 846 [1930].

¹⁶⁷⁾ Debye, *Ztschr. Elektrochem.* 36, 612 [1930].

¹⁶⁸⁾ Zusammenfassende Darstellungen: K. L. Wolf, Über Kerreffekt und Molekülstruktur, Leipzig, Vorträge 1929 (Hirzel, Leipzig), S. 124; K. L. Wolf, G. Briegleb u. H. A. Stuart, *Ztschr. physikal. Chem. (B)* 6, 163 [1929]; W. Hückel, Theoretische Grundlagen II, 87—91.

¹⁶⁹⁾ Siehe die zusammenfassende Darstellung von: Cl. Schaefer u. F. Matossi, Der Raman-Effekt, *Fortschr. Chem. Physik u. physikal. Chem.* 20, Nr. 6, 1 [1930]. Dadié u. Kohlrausch, *Journ. opt. Soc. America* 21, 286 [1931]. Dadié, *Ztschr. angew. Chem.* 43, 800 [1930]; 44, 191 [1931]. Kornfeld, ebenda 43, 393.

¹⁷⁰⁾ *Ztschr. physikal. Chem.* 106, 219 [1923].

¹⁷¹⁾ *Journ. chem. Soc. London* 1928, 1598, 2267; 1931, 2158.

¹⁷²⁾ R. Kuhn u. A. Wassermann, *Helv. chim. Acta* 11, 50, 70, 600 [1928]. A. Wassermann, ebenda 13, 207, 223, 225 [1930].

¹⁷³⁾ *Journ. chem. Soc. London* 1931, 2157.

mung¹⁷⁴⁾ sind wesentlich exakter festgestellt worden durch Untersuchungen von Auwers über N-haltige und über ungesättigte Verbindungen, welch letztere mit o- und p-Benzolderivaten verglichen wurden¹⁷⁵⁾, sowie durch die Arbeiten von Vavon über die physikalischen Konstanten cis-trans-isomerer alicyclischer Alkohole (Zusammenstellung Bull. [4] 49, 1007 [1931]). Wertvolles Material lieferte ferner die Bestimmung der physikalischen Konstanten der isomeren Heptane von Smyth und Stoops¹⁷⁶⁾ und Edgarr¹⁷⁷⁾, aus denen hervorgeht, daß die Unterschiede der Molrefraktionen bei Strukturisomeren oft recht beträchtlich sein können. Eine theoretische Deutung für diese Verhältnisse zu geben, ist von W. Hückel versucht worden¹⁷⁸⁾. Ferner sind ausgebaut worden die Gesetzmäßigkeiten beim Parachor, der sich aus der Oberflächenspannung γ der Flüssigkeiten nach der Formel $P = \frac{M}{d} \cdot \gamma^{\frac{1}{2}}$ berechnen läßt. Auch hier haben sich erfahrungsmäßige Regeln Einschränkungen gefallen lassen müssen. Die ursprünglich von Sugden¹⁷⁹⁾ gegebenen Atomkonstanten sind daraufhin von Mumford und Phillips¹⁸⁰⁾ einer durchgreifenden Neuberechnung unterworfen worden.

Viscosität: Die Zähigkeit von Flüssigkeiten, die bei einheitlichen Stoffen gegen Konstitutionsänderungen zwar außerordentlich empfindlich ist, aber doch nur in seltenen Fällen einen Rückschluß auf die Konstitution zuläßt, hat wesentlich klarere Beziehungen zum Molekülbau in Lösungen von konstitutiv nahe verwandten Verbindungen erkennen lassen. Die beachtenswertesten Fortschritte auf diesem Gebiete sind von Staudinger erzielt worden¹⁸¹⁾. Es wurde festgestellt, daß die homologen Paraffine mit gerader Kohlenstoffkette eine einfache Abhängigkeit der Viscosität in geeigneten Lösungsmitteln zeigen¹⁸²⁾. Der Zusammenhang zwischen spezifischer Viscosität, Konzentration und Molekulargewicht ist durch die Beziehung gegeben: $\frac{\eta_{sp.}}{c} = K_m \cdot M^{183)}$, wobei die Konstante K_m von der Natur der Stoffklasse und vom Lösungsmittel abhängig ist. Sie ist beispielsweise für alle Paraffine in Schwefelkohlenstoff, Pyridin und Tetrachlor-

¹⁷⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1317, 1678, 2287 [1929]; 63, 1242 [1930]. Journ. prakt. Chem. (2) 124, 209; 126, 177, 198, 204 [1930]. Ztschr. physikal. Chem. (A) 147, 436; 148, 125 [1930]. Siehe noch LIEBIGS Ann. 476, 272 [1929]. — Über die Bedeutung der Abbeschen Zahl bei der refraktometrischen Konstitutionsermittlung siehe den Aufsatz von Bielberg, Ztschr. angew. Chem. 42, 972 [1929]. — Zu den spektrochemischen Methoden zur Konstitutionsbestimmung gehört auch die Anwendung der Rotationsdispersion. Siehe darüber Kortüm, Ztschr. angew. Chem. 43, 341 [1930].

¹⁷⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) 143, 1 [1929].

¹⁷⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 50, 1883 [1928].

¹⁷⁷⁾ Ebenda 51, 1540 [1929].

¹⁷⁸⁾ W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. II, S. 103 ff., 127 ff.

¹⁷⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 125, 1178 [1924]. Vgl. A. Sippel, Zusammenfassende Darstellung, Ztschr. angew. Chem. 42, 849 [1929].

¹⁸⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 2112. Vgl. auch Sugden, Nature 125, 778 [1930]. Chem. Ztrbl. 1930, II, 1049. Vgl. ferner Ferguson, Nature 125, 597 [1930]. Chem. Ztrbl. 1930, II, 214.

¹⁸¹⁾ Die neuesten diesbezüglichen Arbeiten sind folgende: Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2721 [1931]; Ztschr. physikal. Chem. (A) 158, 35 [1931]; Helv. chim. Acta 14, 1370 [1931]; 15, 213 [1932]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 267 [1932].

¹⁸²⁾ Siehe dazu besonders die letzten der zitierten Arbeiten.

¹⁸³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 222, bes. 231 [1930]. Ztschr. physikal. Chem. (A) 153, 404; 158, 35 [1931]. Definition der spez. Viscosität: Kolloid-Ztschr. 51, 75 [1930].

kohlenstoff gleich, in Tetralin und Dekalin etwas niedriger¹⁸⁴⁾). Die Messungen erstrecken sich außer auf Paraffine auf Fettsäuren und deren Ester in größerer Zahl, sowie auf einige Ketone und Dicarbonsäuren. Bei letzteren gilt für die niedrigeren Säuren nicht das oben erwähnte, sondern das von Einstein für kugelförmige Moleküle abgeleitete Gesetz: $\frac{\eta_{sp.}}{c} = K^{185})$. (Die Viscosität ist unabhängig vom Verteilungsgrad.)

Den Einfluß langgestreckter Teilchen auf die Viscosität einer Lösung hat R. Eisenschitz^{186a)} unter Zugrundelegung der Gleichungen der Hydrodynamik berechnet. Die von ihm erhaltenen Beziehungen stehen mit den Beobachtungen Staudingers in Übereinstimmung. Frühere theoretische Überlegungen, aus denen eine Solvatation der Teilchen zu folgen schien, bestehen nicht zu Recht; der Einfluß auf die Viscosität ergibt sich nach den Rechnungen von Eisenschitz — in Übereinstimmung mit der von Staudinger stets vertretenen Anschauung — ohne Annahme einer besonderen Solvatation.

In Übertragung der hier gewonnenen Erfahrungen auf die kolloidalen Lösungen von Kautschuk, Cellulose¹⁸⁶⁾ hat Staudinger geschlossen, daß die primären Kolloidteilchen dieser Stoffe identisch mit den Molekülen, also Makromoleküle sind und keinen micellaren Bau haben¹⁸⁷⁾.

Selektive Lichtabsorption¹⁸⁸⁾.

In zahlreichen Fällen ist die selektive Lichtabsorption zur Konstitutionsermittlung herangezogen worden. Das geschieht in einer schon lange geübten Weise durch rein empirische Feststellung der charakteristischen Absorption einzelner Gruppen in Verbindungen von bekannter Konstitution durch Rückschlüsse auf die Konstitution anderer Verbindungen, in denen sich solche charakteristische Absorptionen wiederfinden. Als ein Beispiel für die zahlreichen in dieser Richtung ausgeführten Arbeiten mag diejenige von Hantzsch angeführt werden, in welcher Hantzsch u. a. aus dem Absorptionsspektrum des Benzamids schließt, daß dieses kein wahres Säureamid $C_6H_5CO \cdot NH_2$ sein kann, sondern die Formel $C_6H_5 \cdot C(OH) = NH$ besitzen müsse¹⁸⁹⁾. Über die rein empirische Benutzung der Lichtabsorption zur Konstitutionsbestimmung hinaus wird neuerdings von verschiedenen Seiten eine systematische Vertiefung zu gewinnen versucht, um theoretische Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und anderen physikalischen Eigenschaften aufzudecken. So hat Arends¹⁹⁰⁾ den Einfluß der Methylgruppe in konjugierten Systemen, welche bei der Molrefraktion als störender Substituent eine

¹⁸⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) 158, 39 [1931].

¹⁸⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 226 [1930]. Vgl. A. Einstein, Ann. Physik (4) 19, 289 [1906]. Kolloid-Ztschr. 27, 137 [1920].

^{186a)} Ztschr. physikal. Chem. (A) 158, 78 [1931].

¹⁸⁶⁾ K. Hesse u. I. Sakurada lehnen, ohne die Staudingersche Methode der Molekularbestimmung selbst anzugehen, die Übertragung derselben auf Cellulosepräparate ab; Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1174, bes. 1183 [1931]. — Eine Übersicht über neuere Arbeiten, besonders die Staudingerschen, über die Struktur der Cellulose und andere Naturstoffe gibt O. Hassel, Tidskr. Kemi Bergvaesen 9, 85 [1929].

¹⁸⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) 153, 391; 158, 35 [1931].

¹⁸⁸⁾ Vgl. den Aufsatz von G. Scheibe: „Über Fortschritte und Ziele der Absorptionsspektroskopie“, Ztschr. angew. Chem. 41, 687 [1928]. Vgl. auch 43, 557 [1930].

¹⁸⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 661 [1931].

¹⁹⁰⁾ Ebenda 64, 1936 [1931].

Depression bewirkt, auf die Lichtabsorption untersucht. Ihr Eintritt verschiebt die Absorption merklich nach kürzeren Wellenlängen hin; das heißt also: die Eigenfrequenz der Elektronen wird erhöht. Die Depression der Molrefraktion ist also auf festere Bindung der Elektronen zurückzuführen. Nicht so einfach deuten lassen sich die Beziehungen zwischen Ultraviolettabsorption, Molrefraktion und Assoziation der Ketone, die K. L. Wolff, sowie Donle und Volkert untersucht haben¹⁹¹). Hier bedingt eine Anhäufung von Methyl neben Carbonyl eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellenlängen hin; der Größe der Verschiebung symbat ist aber eine Veränderung des Assoziationsgrades. Die Ultraviolettabsorption der Benzolderivate mit der Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten zu verknüpfen, haben K. L. Wolff und W. Herold¹⁹²) versucht; es zeigte sich, daß bei der Einführung eines polarisierenden Substituenten die erste Ultraviolettabsorptionsbande des Benzols kein Alternieren bei Änderung des Ladungssinnes des Substituenten zeigt, während ein solches sich jedoch in der Kernschwingungsfeinstruktur bemerkbar macht. Ferner hat man sich auf verschiedenen Seiten bemüht, die verschiedenen Lichtabsorptionen cis-trans-isomerer ungesättigter Verbindungen zu verstehen¹⁹³).

Untersuchungen organischer Verbindungen mittels Röntgenstrahlen.

Bei neueren *Untersuchungen einfacher Kristalle organischer Verbindungen*¹⁹⁴) hat sich herausgestellt, daß eine vollständige Strukturanalyse mit größeren Schwierigkeiten verknüpft ist, als man früher annahm. So ergibt sich z. B. aus Aufnahmen von Hassel und Kringstad, daß der Elementarkörper des Tetrajodmethans¹⁹⁵) nicht ein einziges Molekül enthält, sondern vier, die wahrscheinlich ein wenig verdrückte Tetraeder sind. Auf Grund von an einigen andern Tetrahalogeniden¹⁹⁶) durchgeführten Untersuchungen halten Hassel und Kringstad es für wahrscheinlich, daß es nur in sehr seltenen Fällen kommt, daß ein tetraedisch gebautes Molekül als einziges den Elementarkörper bildet. Aus den Untersuchungen der gleichen Autoren über den Bau des Cyclohexanmoleküls¹⁹⁷) hat sich zwar keine vollständige Strukturanalyse des Cyclohexans ergeben, aber doch immerhin so viel feststellen lassen, daß das Cyclohexanmolekül treppenförmig gebaut ist.

Ausgedehntere Untersuchungen über die Struktur von *Molekülverbindungen* sind von E. Hertel und verschiedenen Mitarbeitern durchgeführt worden. Von den Ergebnissen, die ebenfalls nicht zur vollständigen Strukturbestimmung führen, mag erwähnt werden, daß in den Molekülverbindungen aromatischer Polynitroverbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Aminen, Phenolen usw. die Nitrogruppen eines Moleküls möglichst nahe an den Kohlenstoffatomen der Nachbarmoleküle, die keine Nitrogruppen tragen,

¹⁹¹) Ztschr. physikal. Chem. (B) 2, 62 [1929]; 8, 60 [1930].

¹⁹²) Ebenda (B) 13, 201 [1931].

¹⁹³) Smakula u. Wassermann. ebenda (A) 155, 353 [1931]; dort weitere Literatur.

¹⁹⁴) Eine ausführliche Literaturübersicht und einen Bericht über die Untersuchungen der Kristallstruktur organischer Verbindungen gibt St. B. Hendricks, Chem. Reviews 7, 431 [1930]. Chem. Ztrbl. 1931, I, 1065.

¹⁹⁵) Teknisk Ukeblad 78, 230 [1931].

¹⁹⁶) Ztschr. physikal. Chem. (B) 13, 1 [1931].

¹⁹⁷) Tidskr. Kemi Bergvaesen 10, 128 [1930].

liegen¹⁹⁸). Auf Grund des röntgenographischen Erfahrungsmaterials gelangt Hertel zu einer strengen Definition des Begriffes Molekülverbindung¹⁹⁹). Es bestehen zwischen den Elementarkörperabmessungen der Molekülverbindungen und der Komponenten einfache additive Beziehungen²⁰⁰). In weiteren Arbeiten gibt Hertel verschiedene Aufbauprinzipien organischer Molekülverbindungen an. Von den von ihm erhaltenen Einzelergebnissen²⁰¹) besitzt allgemeines Interesse die durch Röntgenuntersuchung sichergestellte Tatsache, daß Verammon eine echte Molekülverbindung von Pyramidon und Veronal, im molekularen Verhältnis 1:1 ist, die mit überschüssigem Pyramidon gemischt ist²⁰²):

Von den Röntgenuntersuchungen am *Penterythritkristall*²⁰³) interessiert besonders die Feststellung von I. E. Knaggs, wonach das Zentralkohlenstoffatom in der Mitte eines regulären Tetraeders und nicht an der Spitze einer tetragonalen Pyramide liegt²⁰⁴).

Als neu auf dem Gebiet der *Erforschung hochmolekularer Stoffe* mit Hilfe von Röntgenstrahlen sind die *Untersuchungen des Seidenfibroins von Kratky*²⁰⁵) zu nennen. In Fortsetzung früherer Arbeiten sind Cellulosederivate, sowie veränderte Cellulose (Alkalicellulose²⁰⁶); in Kupferoxydammoniak gelöste Cellulose²⁰⁷) und Papier²⁰⁸) von Heß und Trogus untersucht worden²⁰⁹).

Die Erforschung hochpolymerer Verbindungen²¹⁰) auf röntgenographischem Wege ist in den Berichtsjahren in Einzelheiten fortgeschritten²¹¹), wesentliche neue Erkenntnisse hat jedoch diese Methode auf dem Gebiete der Hochpolymeren nicht mehr gebracht, sondern hier haben

¹⁹⁸) Ztschr. physikal. Chem. (B) 7, 188 [1930].

¹⁹⁹) Ebenda 11, 68 [1931].

²⁰⁰) Ebenda 75.

²⁰¹) Ebenda 77, 90, 279; 12, 109, 139; 13, 387 [1931]. Ztschr. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. 76, 467 [1931].

²⁰²) Ztschr. physikal. Chem., Bodensteinfestband, 267 [1931].

²⁰³) I. E. Knaggs, Proceed. Roy. Soc. London (A) 122, 69 [1929]. M. A. Bredig, Ztschr. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. 74, 49 [1930].

²⁰⁴) Vgl. dazu W. Hückel, Ztschr. physikal. Chem. (B) 2, 451 [1929].

²⁰⁵) Ebenda (B) 5, 297 [1929]; 11, 363 [1931]. Vgl. auch Herzog u. Jancke, Ztschr. Physik 52, 755 [1929].

²⁰⁶) Weitere Arbeiten über mercerisierte Cellulose und den Mercerisierungsprozeß siehe: H. Mark u. K. H. Meyer, Ztschr. physikal. Chem. (B) 2, 124 [1929]; K. R. Andress, ebenda (B) 4, 190 [1929]; Mark u. Susich, Naturwiss. 17, 803 [1929]; Ztschr. physikal. Chem. (B) 8, 221 [1930].

²⁰⁷) Ztschr. physikal. Chem. (A) 145, 401 [1929].

²⁰⁸) Ebenda (B) 9, 169 [1930].

²⁰⁹) Ebenda (B) 4, 321; 5, 161; 6, 1 [1929]; 7, 1, 17 [1930]; 11, 381; 12, 268; 14, 387 [1931]; Bodensteinfestband, 385 [1931]. Naturwiss. 18, 437, 846 [1930]. Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 408 [1931]. Ztschr. angew. Chem. 43, 471 [1930]; 44, 825 [1931].

²¹⁰) Siehe darüber das Werk: K. H. Meyer, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig 1930.

²¹¹) G. L. Clark, Ind. engin. Chem. 21, 128 [1929]. K. R. Andress, Ztschr. physikal. Chem. (B) 2, 380 [1929]. Über den Färbeprzeß von Cellulosefasern: Bion, Helv. phys. Acta 1, 165 [1928]; Chem. Ztrbl. 1929, I, 808. Über Acetyl- und Nitrocellulose: J.-J. Trillat, Journ. Physique Radium (7) 1, 340 [1930]; 2, 65 [1931]. Über Holzstruktur: S. Pienkowski, Ztschr. Physik 63, 610 [1930]. Über Kautschuk: G. L. Clark, India Rubber World 79, Nr. 5, S. 55 [1929]; Kautschuk 7, 62 [1931]; Ind. engin. Chem. 23, 703 [1931]. Fikentscher u. H. Mark, Kautschuk 6, 2 [1930]; E. Ott, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4612 [1930]. Über Stärke und deren Verkleisterungsprzeß: Katz u. Mitarb., Ztschr. physikal. Chem. (A) 150, 37, 60, 67, 81, 90, 100 [1930]; vgl. auch 151, 420 [1930].

Über Celluloidstruktur: Katz, Heß, Trogus u. Mitarb., Ztschr. physikal. Chem. (A) 151, 145, 163, 172 [1930].

andere Wege weiter geführt. (Vgl. die im Kapitel über Zusammenhänge zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften zitierten Arbeiten von Staudinger^{211a}). Zusammenfassende Darstellungen über röntgenographische Arbeiten an hochmolekularen Stoffen sind in größerer Zahl erschienen, und zwar von J.-J. Trilla²¹²); speziell über *Celluloseuntersuchungen* von E. A. Hauser²¹³), W. Bragg²¹⁴), G. L. Clark²¹⁵); über *Kautschuk* von E. A. Hauser²¹⁶) und A. A. Somerville²¹⁷), und von M. Schoen²¹⁸) über *Stärke*.

Thermochemie²¹⁹) organischer Verbindungen.

Von den in den Berichtsjahren an organischen Substanzen ausgeführten thermochemischen Messungen sind die Arbeiten von Verkade wichtig, da die von ihm bestimmten Verbrennungswärmen einer größeren Zahl *fünf- und sechsgliedriger cyclischer Dirole*²²⁰), ihrer Diacetate²²¹) und Dibenzoate²²²) für die Konstitutionsforschung von Bedeutung sind und insbesondere über die räumliche Anordnung der Kohlenstoffatome im Cyclohexanring Auskunft geben sollen. Eine Besprechung und Auswertung des umfangreichen Tat-sachenmaterials steht noch aus²²³).

Die in den Berichtsjahren von anderen Forschern an organischen Verbindungen gemessenen Verbrennungswärmen²²⁴) oder damit zusammenhängende Arbeiten²²⁵) sind von weniger allgemeiner Bedeutung und seien daher nur als solche zitiert.

Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Bedeutung der Zerlegung der experimentell bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Aktivierungsenergie q und Aktionskonstante a nach der von Schaeffer²²⁶), Trautz²²⁷) und Marcelin²²⁸) ge-

^{211a)} Über die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekuléschen Strukturlehre siehe den Aufsatz von Staudinger, Ztschr. angew. Chem. 42, 37, 67 [1929].

²¹²⁾ Science et Ind. 14, 417, 510, 669, 772, 835 [1930].

²¹³⁾ Ind. engin. Chem. 21, 124 [1929].

²¹⁴⁾ Nature 125, 315 [1930].

²¹⁵⁾ Amer. Dyestuff Reporter 19, 60 [1930] (Textilfaseruntersuchungen).

²¹⁶⁾ Kautschuk 6, 80 [1930].

²¹⁷⁾ Rev. gén. Caoutchouc 7, Nr. 61, S. 13 [1930].

²¹⁸⁾ Bull. Soc. Chim. biol. 12, 1033 [1930].

²¹⁹⁾ Über Zusammenhänge zwischen Konstitution und Thermochemie siehe das Werk A. u. M. Gosselin: Constitution et thermochimie des molécules. Les constituants moléculaires. Les liaisons intramoléculaires. La valeur énergétique des liaisons; Paris, Presses universitaires de France, 1930.

²²⁰⁾ LIEBIGS Ann. 467, 217 [1928].

²²¹⁾ Ebenda 477, 279 [1930].

²²²⁾ Ebenda 289.

²²³⁾ Von weiteren thermochemischen Arbeiten von Verkade, die in die Berichtszeit fallen, sei noch die über Hydrobenzoine zitiert: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 1031 [1929]. Hier wurde zum ersten Male die vorauszusehende Tatsache, daß d- und l-Form eines optisch aktiven Stoffes gleichen Energieinhalt haben, experimentell bewiesen. Die Stohmannsche Regel mußte sich Einschränkungen gefallen lassen.

²²⁴⁾ Ph. Landrieu u. F. Baylocq, Bull. Soc. chim. France (4) 45, 217 [1929] (Inkrement der C≡C-Bindung); Ph. Landrieu, F. Baylocq u. J. R. Johnson (Furanreihe), ebenda S. 36.

²²⁵⁾ A. u. M. Gosselin (theoret. Betrachtungen), Journ. Chim. physique 26, 349 [1929]. Chem. Ztrbl. 1929, II, 2293.

²²⁶⁾ Verslag. Akad. Wet. Amsterdam 19, 878 [1911]; 21, 1134 [1913]. Proc. Akad. Wet. Amsterdam 13, 789 [1911]; 15, 1109 [1913].

²²⁷⁾ Z. B. Ztschr. physikal. Chem. 67, 93 [1909]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. 102, 81 [1918]; 106, 149 [1919].

²²⁸⁾ Ann. Chim. et Physique (9) 3, 120 [1915]. Vgl. ferner zu ²²⁶, ²²⁷, ²²⁸) W. Hückel, Theor. Grundlagen II, 227 ff. [1931].

gebenen vereinfachten Formel $k = a \cdot e^{-\frac{q}{RT}}$ ist bei Reaktionen einfacher Art durch die Arbeiten von Polanyi und Mitarbeitern dargetan worden. Er hat nach der Methode der hoch verdünnten Flammen²²⁹) und nach der Diffusionsmethode²³⁰) Natriumatome mit organischen Halogeniden zur Reaktion gebracht. Dabei zeigte es sich, daß es einmal Reaktionen gibt, bei denen die Geschwindigkeit hauptsächlich durch die Größe der Aktionskonstanten, und dann auch solche, bei denen sie hauptsächlich durch die Größe der Aktivierungsenergie bestimmt wird.

Die Anwendung der gleichen Formel auf die sterische Hinderung zeigt, daß der sterisch hindernde Einfluß eines Substituenten nicht in einfacher Abschirmung der reaktionsfähigen Gruppe besteht, sondern die beobachteten Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit sehr häufig auf Erhöhung der Aktivierungsenergie zurückzuführen sind²³¹); das ergibt sich aus Messungen bei der Esterverseifung und z. B. auch aus der Hydrolyse substituierter Acetanilide²³²). Zusammenfassende Darstellungen über die sterische Hinderung sind von L. Anschütz²³³) und G. Vavon²³⁴) gegeben worden. In einer Reihe von Fällen glaubt Meerwein die Größe des Dipolmoments als ausschlaggebend für die Reaktionsgeschwindigkeit²³⁵) ansehen zu müssen²³⁶). So erklärt er die größere Reaktionsgeschwindigkeit aliphatischer Alkohole mit Diazomethan bei Gegenwart komplexbildender Katalysatoren dadurch, daß durch Anlagerung des Komplexbildners an den Alkohol das Dipolmoment vergrößert wird. Diese Annahme der Dipolmomentvergrößerung durch Komplexbindung erscheint durch Messungen von Stuart am Aceton²³⁷) experimentell begründet²³⁸): Aceton, welches etwas Wasserdampf enthält, besitzt ein etwas größeres Moment als reines Aceton.

Ein Zusammenhang mit dem Dipolmoment der Lösungsmittel und der Geschwindigkeit der sich in ihnen vollziehenden Reaktionen $C_2H_5J + (C_2H_5)_3N = (C_2H_5)_4NJ$ ist von H. G. Grimm festgestellt worden²³⁹). In dipolfreien Lösungsmitteln (Kohlenwasserstoffen) ist die Reaktionsgeschwindigkeit gering; in den Dihalogenbenzolen nimmt sie mit der Größe der Dipolmomente zu; im übrigen spielen auch Größe und Polarisierbarkeit der Moleküle der Lösungsmittel eine Rolle.

Von den zahlreichen Arbeiten, welche die Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit erweitert haben, seien die Arbeiten von Skraba²⁴⁰) über die Säuren- und

²²⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 1, 30 [1928].

²³⁰⁾ Ebenda 11, 97 [1931]. Über diese beiden Methoden siehe den zusammenfassenden Vortrag von Polanyi, Ztschr. angew. Chem. 44, 597 [1931].

²³¹⁾ W. Hückel, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1517 [1928]; 62, 2041 [1929]; Theoret. Grundlagen II, 250. G. Wittig, Lehrbuch der Stereochemie, S. 357—360.

²³²⁾ G. Semerano, Gazz. chim. Ital. 61, 501, 921 [1931].

²³³⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 691 [1928].

²³⁴⁾ Bull. Soc. chim. France (4) 49, 937 [1931].

²³⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1840 [1928]; 62, 999 [1929]. LIEBIGS Ann. 484, 1 [1930].

²³⁶⁾ Über Zusammenhänge zwischen Dipolmoment und Reaktionsgeschwindigkeit siehe W. Hückel, Leipziger Vorträge 1929. (Herausgeg. von P. Debye).

²³⁷⁾ Vgl. Meerwein, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1841 [1928].

²³⁸⁾ Ztschr. Physik 52, 490 [1928].

²³⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 13, 301 [1931]. Siehe auch Kerr, Journ. chem. Soc. London 1929, 239.

²⁴⁰⁾ Trans. Faraday Soc. 24, 687 [1928]. Chem. Ztrbl. 1929, I, 839. Monatsh. Chem. 53/54, 562 [1929]; 55, 225 [1930]. Ztschr. physikal. Chem. (B) 6, 382 [1929].

Basenkatalyse²⁴¹⁾ bei der Hydrolyse der Äther und Ester genannt, auf Grund derer Skrabal auch theoretische Betrachtungen entwickelt hat²⁴²⁾.

Die Formeln für die *Kinetik des Abbaus hochmolekularer Ketten* sind von W. Kuhn²⁴³⁾ entwickelt worden. Er geht bei seinem Ansatz von der Erfahrung aus, daß in kleineren Bruchstücken die einzelne Bindung rascher aufgespalten wird als in langen Ketten; es ergeben sich Ausdrücke für die Mengen an möglichen Bruchstücken, die bei sukzessiver Aufspaltung langer Ketten erhalten werden, sowie für die zeitliche Änderung des Aufspaltungsgrades.

Bei der Anwendung auf verschiedene Spaltungsvorgänge bei Polysacchariden durch K. Freudenberg und Mitarbeiter²⁴⁴⁾ haben sich diese Formeln bewährt²⁴⁵⁾.

IV.

Über die Natur der chemischen Bindung. Freie Radikale.

Die Richtung, welche die Forschung über die freien Radikale in den Berichtsjahren eingeschlagen hat, wird durch den in dieser Zeitschrift erschienenen Vortrag von Ziegler²⁴⁶⁾ ausführlich behandelt. Das Wesentliche ist, daß es sich nicht so sehr mehr darum handelt, neue Radikale zu entdecken, sondern die physikalisch-chemischen Grundlagen für die Ursache der Dissoziation quantitativ zu erfassen, z. B. die Dissoziationswärme und die Dissoziationsgeschwindigkeit. So hat Ziegler²⁴⁷⁾ selbst die Dissoziationswärme des Triphenylmethyls aus der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstante errechnet und fast unabhängig vom Lösungsmittel zu 11,5 kcal gefunden; das heißt etwa ebenso groß wie die Dissoziationswärme des N_2O_4 . St. Goldschmidt²⁴⁸⁾ fand nach der gleichen Methode bei verschiedenen Tetrazanen Werte von 6 bis 18 kcal für die Dissoziationswärmen. Um ein Maß für die Elektronenaffinität für die freien Radikale zu gewinnen, hat H. E. Bent²⁴⁹⁾ das Dissoziationsgleichgewicht von Triphenylmethyl-natrium sowie der Natriumverbindungen anderer Radikale bei Gegenwart von Na-Amalgam untersucht. Die Lage dieses Gleichgewichts gibt ein Maß für die Elektronenaffinität der verschiedenen Radikale. Absolute Werte der Elektronenaffinität, die Bent angibt, sind unter Zuhilfenahme mehrerer zum Teil nur mit außerdentlicher Unsicherheit abzuschätzender Größen gewonnen und deshalb zum mindesten sehr unsicher.

Daß die Entdeckung einiger neuerer Radikale durch Ziegler theoretisch nicht ohne Bedeutung war, zeigt Löwenbein²⁵⁰⁾ in einer theoretischen Betrachtung, wobei er auf die Neuartigkeit dieser Radikaltypen gegenüber dem Triphenylmethyl hinweist. Er formuliert das Pentaphenylcyclopentadienyl so, daß er nicht ein unabgesättigtes Elektron an einem bestimmten C-Atom annimmt, sondern sich dieses in den Ring

²⁴¹⁾ Zusammenfassende Übersicht über die neueren Arbeiten über Säuren- und Basenkatalyse siehe Skrabal, Österr. Chemiker-Ztg. 32, 12 [1929].

²⁴²⁾ Monatsh. Chem. 51, 93 [1929]. Ztschr. physikal. Chem. (B) 3, 247 [1929].

²⁴³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1503 [1930].

²⁴⁴⁾ Ebenda 63, 1510 [1930].

²⁴⁵⁾ Vgl. auch K. H. Meyer, H. Hopff u. H. Mark, ebenda 63, 1531 [1930].

²⁴⁶⁾ 43, 915 [1930]; vgl. auch ebenda S. 673.

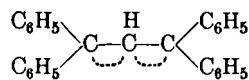
²⁴⁷⁾ LIEBIGS Ann. 473, 163 [1929]; 479, 277, 292 [1930].

²⁴⁸⁾ Ebenda 473, 137 [1929].

²⁴⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1498 [1930]; 53, 1786 [1931].

²⁵⁰⁾ LIEBIGS Ann. 487, 97 [1931].

hineingezogen denkt. Dadurch wird eine Elektronengruppierung möglich, bei der die Kohlenstoffatome des Fünfrings gleichberechtigt und von 8 Elektronen umgeben werden²⁵¹⁾. Ebenso denkt er sich eine Elektronenanordnung im Tetraphenylallyl, bei der dieses Radikal, das eine außerdentliche Assoziationsfähigkeit zeigt, nicht der bisherigen Formulierung entsprechend unsymmetrisch, sondern symmetrisch gebaut erscheint:



Auch die Erklärung der Stabilität des Pentaphenyläthyls sucht er in einer ähnlichen Formulierung zum Ausdruck zu bringen.

Von Arbeiten, die uns eine weitgehende Erweiterung der stofflichen Kenntnis der Radikale geliefert haben, sind hier wohl hauptsächlich die Arbeiten über den 1-wertigen-Sauerstoff von R. Scholl zu nennen²⁵²⁾.

Von besonderem Interesse sind die Arbeiten von F. Paneth über die Darstellung des freien Methyls²⁵³⁾ und Äthyls²⁵⁴⁾ durch thermische Zersetzung der Dämpfe von Bleitetramethyl bzw. -äthyl. Ersteres ist als einfachstes organisches Radikal mit 3-wertigem Kohlenstoff die Stammsubstanz des schon länger bekannten Triphenylmethyls und aller andern organischen Radikale mit 3-wertigem Kohlenstoff. Es gelang Paneth, unter gewissen Voraussetzungen die Halbwertszeit und mittlere Lebensdauer dieses Radikals angenähert zu berechnen. Der Nachweis der Radikale gelang durch ihre Fähigkeit, Blei-, Zink-, Antimon- und Cadmiumspiegel in die entsprechenden flüchtigen Metallalkyle überzuführen.

Der Zusammenhang zwischen Bildung von Diradikalen²⁵⁵⁾ und Ringspannung ist von G. Wittig und Mitarbeitern in Fortsetzung früherer Arbeiten untersucht worden²⁵⁶⁾.

Molekülverbindungen.

Grundlegende neue Arbeiten über Molekülverbindungen sind in den Berichtsjahren nicht gemacht worden. Außer den bereits im Kapitel über Strukturforschung mittels Röntgenstrahlen angeführten Arbeiten von Hertel haben vielleicht allgemeineres Interesse die Untersuchungen von Rheinboldt und Mitarbeitern über die Koordinationszahl der Fettsäurealkylester in den Choleinsäuren²⁵⁷⁾, ferner die Feststellung von Kögl und Postowsky²⁵⁸⁾, nach der das grüne Stoffwechselprodukt des Bazillus Chlororaphis, das Chlororaphin, eine chinhydronartige Molekülverbindung eines Phenazinderivates und seines Dihydroproduktes ist.

Anwendung der Quantenmechanik^{258a)} auf Probleme der organischen Chemie²⁵⁹⁾.

Die Entwicklung der Quantenmechanik hat es bereits jetzt schon ermöglicht, ein theoretisches Verständnis für eine Reihe von Erscheinungen zu gewinnen, wie es mit der

²⁵¹⁾ Vgl. die ähnlichen Anschauungen von R. Kuhn u. Mitarb., Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 3176 [1930].

²⁵²⁾ Ebenda 64, 1158, 1170, 1878 [1931].

²⁵³⁾ Ebenda 62, 1335 [1929].

²⁵⁴⁾ Naturwiss. 18, 307 [1930]. Nature 125, 564 [1930].

²⁵⁵⁾ Vgl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2395 [1931].

²⁵⁶⁾ Ebenda 62, 1405 [1929].

²⁵⁷⁾ LIEBIGS Ann. 473, 249 [1929].

²⁵⁸⁾ Ebenda 480, 280 [1930].

^{258a)} Siehe das Werk von Dirac, Prinzipien der Quantenmechanik, Leipzig 1930.

²⁵⁹⁾ Vgl. hierzu auch Born, diese Ztschr. 45, 6 [1932].

klassischen Theorie und mit Hilfe der primitiven Ausdrucksmittel der Strukturchemie entweder gar nicht oder nur sehr unvollkommen möglich war. Nach den Arbeiten E. Hückels läßt die Quantenmechanik die Stabilität der räumlichen Anordnung der Substituenten an einer $C=C$ ^{25a)}, wie an einer $C=N$ -Doppelbindung, also die cis-trans-Isomerie und die syn-anti-Isomerie vorhersehen²⁶⁰). Im Anschluß hieran sind die Arbeiten von L. Pauling²⁶¹) zu nennen, der die Stabilität der tetraedrischen Anordnung um ein Zentralatom quantenmechanisch zu erfassen versucht hat. Auf Grund der Quantenmechanik erscheint nach E. Hückel die Sonderstellung des

^{25a)} Über organische Doppelbindungen siehe den Aufsatz von A. v. Weinberg, Ztschr. angew. Chem. 44, 814 [1931].

²⁶⁰⁾ Ztschr. Physik 60, 423 [1930]. Ztschr. Elektrochem. 36, 641 [1930].

²⁶¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1367 [1931]. Physical Rev. (2) 37, 1185 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, II, 1809.

Benzols und der heterocyclischen, gewöhnlich mit zwei Doppelbindungen formulierten Fünfringe verständlich²⁶²). In allen diesen Fällen hat für den energieärmsten Zustand, den Grundzustand, die Schreibweise mit Doppelbindungen keine Berechtigung mehr; die Verbindungen besitzen eine Art abgeschlossener Elektronenschale, die beim Cyclooctatetraen und Cyclobutadien nicht vorhanden ist. Auch die Energieverhältnisse bei stufenweiser Hydrierung des Benzols werden durch die quantenmechanische Theorie richtig wiedergegeben. Ferner läßt die Quantentheorie eine alternierende Wirkung bei der Einführung eines Substituenten in den Benzolkern vorhersehen, die auf klassischer Grundlage nicht zu verstehen, aber erfahrungsgemäß schon seit langer Zeit in der dirigierenden Wirkung der verschiedenen Substituenten am Benzolkern bekannt war.

[A. 53.]

²⁶²⁾ Ztschr. Physik 70, 204 [1931].

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

2. Korrosionstagung und wissenschaftliche Tagung für Anstrichchemie und Anstrichtechnik.

Am 14. und 16. Oktober d. J. findet in Berlin eine wissenschaftliche Tagung des Vereins Deutscher Ingenieure an Stelle der sonst üblichen Hauptversammlung statt und in Verbindung damit am 17. und 18. Oktober die

2. Korrosionstagung,

veranstaltet von der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, dem Verein deutscher Eisenhüttenleute, dem Verein deutscher Chemiker und dem Verein Deutscher Ingenieure.

Innerhalb des Rahmens der Korrosionstagung ist eine

Wissenschaftliche Tagung für Anstrichchemie und Anstrichtechnik

vorgesehen.

Die Federführung hat die Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe im Verein deutscher Chemiker, Vorsitzender Prof. Dr. H. Wagner, Stuttgart, übernommen. Genauere Mitteilungen über Zeitpunkt und Verhandlungsthemen erfolgen später.

RUNDSCHEU

Erziehung des chemischen Nachwuchses. Die Vereinigung der südwestdeutschen Chemiedozenten hielt am 29. und 30. April sowie am 1. Mai ihre jährliche Tagung in Heidelberg ab²⁷). Die von zahlreichen Chemiedozenten der Universitäten und Technischen Hochschulen des ganzen Reiches sowie vielen Fachvertretern aus der chemischen Industrie besuchte Versammlung ist sich einig in der jedem Sachkundigen selbstverständlichen Feststellung, daß die Erziehung eines brauchbaren Nachwuchses für die Wissenschaft und insbesondere die Industrie nur dann möglich ist, wenn jeder Student in den letzten Semestern seines Studiums an einer von seinen Lehrern überwachten experimentellen Forschungsarbeit teilnimmt, die für seine Heranbildung zu selbständiger Arbeit ebenso nötig ist wie für den vorgesetztenen Studierenden der Medizin die Unterweisung am Krankenbett. Die Versammlung ist sich ebenfalls einig in der Feststellung, daß dieser bewährten Gepflogenheit die deutsche chemische Industrie und Wissenschaft ihre geachtete Stellung in der Welt verdankt. Aber mit derselben Bestimmtheit und in schwerer Sorge erkennen die versammelten Hochschullehrer und Industriellen die Gefahren, die der Chemie Deutschlands heute drohen. Die geschrumpften Mittel der chemischen Hochschulinstitute reichen kaum mehr aus, die Kosten für den elementaren Unterricht der Chemiestudierenden zu bestreiten; die ebenso notwendige — wenn nicht notwendigere — Erziehung zu selbständiger Arbeit ist schwer bedroht, weil die benötigten, meist bescheidenen Hilfsmittel zur Forschungsarbeit der ihre Studenten anleitenden Dozenten immer mehr versiegen.

Mit tiefempfundenem Danke erkennt die Versammlung die Tätigkeit der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft an,

²⁷⁾ Vgl. diese Ztschr. 45, 435 [1932].

die durch eine glückliche, von Sachverständigen geleitete Verteilungsorganisation in den letzten Jahren — im Einzelfalle oft mit geringen Mitteln — die schlimmste Gefahr für die deutsche Chemie abgewendet hat, indem sie den einzelnen Hochschullehrern der Chemie die Weiterführung ihrer Forschungsarbeiten ermöglicht hat, einem doppelten Zwecke dienend: einmal der Ausbildung des Industriechemikers und der Heranbildung der in heroischem Kampfe um ihre Entwicklung stehenden jungen Lehrer- und Forschergeneration; zum anderen dem Fortschritt chemischen Wissens, das, von den Hochschulen ausgehend, von der Industrie aufgenommen und von dieser durch die zu selbständiger Arbeit erzogenen Chemiker zu praktischem Erfolge geführt wird.

Die Mittel der eine nationale Aufgabe erfüllenden Notgemeinschaft sind in bedrohlicher Weise gekürzt worden. Beklagenswerte Unkenntnis wagt es, an die unzertrennliche Verbindung von Forschung und Lehre zu röhren, an jenes Prinzip, dem die deutsche chemische Lehre, Wissenschaft und Industrie ihre Stellung verdankt. In schwerer Sorge richten die auf der Tagung der südwestdeutschen Chemiedozenten vereinigten Vertreter des chemischen Hochschulunterrichts und der chemischen Industrie durch diese Entschließung an die maßgebenden Stellen des Reiches und der Länder die dringende Bitte, nicht trotz, sondern wegen der Not der Zeit der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zur Fortführung ihres Werkes die nötigen Mittel zu sichern.

Diese Entschließung wurde gefaßt von den in Heidelberg versammelten Dozenten der Chemie an den südwestdeutschen Universitäten und Technischen Hochschulen sowie zahlreichen Vertretern der chemischen Industrie.

(20)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Mittwochs.
für „Chem. Fabrik“ Sonnabends.)

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. C. Duisberg, Leverkusen, beginnend am 7. Juli sein 50jähriges Doktorjubiläum.

Dr. phil. J. Koerner, Aachen, langjähriges Mitglied des V. d. Ch., feierte sein 25jähriges Berufsjubiläum als Schriftleiter des „Sprechsaals“.

Direktor H. van Thiel, Uerdingen, stellvertretendes Vorstandsmitglied der I. G. Farbenindustrie A.-G., feierte am 1. Juli sein 40jähriges Geschäftsjubiläum.

Komm.-Rat Dr. H. Zscheye, Fabrikdirektor (Zuckerindustrie) in Biendorf, feierte am 1. Juli sein 50jähriges Berufsjubiläum.

Ernannt wurde: Dr. F. Schucht, o. Prof. für Geologie, Mineralogie und Bodenkunde an der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin, zum Prof. in der Fakultät für Bauwesen der Technischen Hochschule Berlin.

Verliehen wurde: Generaldirektor P. G. Ebeling der Akt.-Ges. Consolidierte Alkaliwerke Westeregeln, von der Technischen Hochschule Berlin „in Anerkennung seiner Verdienste um die technische Weiterentwicklung der Kaligruben und Kalifabriken sowie auf dem Gebiete der Braunkohlenschwelung“ die Würde eines Dr.-Ing. e. h. — Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. W. Feit, Generaldirektor a. D., Berlin, anlässlich der Leibniz-Tagung von der Preußischen Akademie der Wissenschaften in Berlin die silberne Leibniz-Medaille wegen seiner hervorragenden Ver-