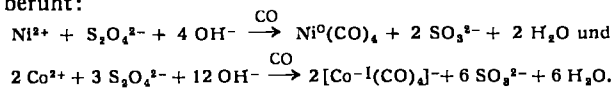
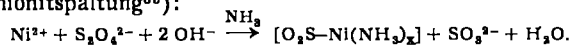


drucksynthese von Metallcarbonylen auf trockenem Wege, namentlich aus Halogeniden oder Chalkogeniden carbonylbildender Metalle ab<sup>19, 27</sup>). Mit der CO-Reaktion von Nickel(II)- und Kobalt(II)-Salzen bei Gegenwart von Dithionit wurde erstmals eine Carbonylbildung durch unmittelbare Reduktion der Metall(II)-Kationen in homogener flüssiger Phase aufgefunden<sup>28</sup>). Die Carbonylbildung erfolgt hierbei praktisch vollständig. Die quantitativen Untersuchungen ergaben, daß die Reaktion auf der Oxydation des Dithionits zu Sulfid beruht:



Das zweiwertige Metallion wird hierbei nachweislich direkt zu  $\text{Ni}^0$  bzw.  $\text{Co}^0$  reduziert. Voraus geht eine Dithionitspaltung<sup>29</sup>):



Die CO-Reaktion greift gerade an der nichtionogenen Anlagerungsverbindung, die das Metall in kovalenter Bindung mit dem Schwefel-Atom enthält, ein; sie liegt im Falle der tiefroten Nickel-Verbindung nur im Gleichgewicht neben Hexammin-Nickel-Kation vor, während sie beim Kobalt tief braunrot und viel beständiger ist. Die reduzierende Wirkung der Sulfoxylsäure übertrifft noch erheblich die des Dithionits. Indem nun das Ammoniak schrittweise durch Kohlenoxyd substituiert wird, letzten Endes bis zum Zustandekommen der Kohlenoxydverbindung mit abgeschlossener Schale, wird noch eine erhebliche Verschiebung des Redoxpotentials — wie sonst oft bei Komplexbildung — herbeigeführt. Versuche mit Rongalit oder Kobaltsulfoxylat<sup>30</sup>) an Stelle von Dithionit bestätigen, daß bei der Carbonylbildung ein Reaktionsvorgang über Sulfoxylat-Ion die entscheidende Rolle spielt.

Die dargelegten neueren Anschauungen und Versuchsergebnisse auf dem Gebiet der Metallcarbonyle haben einer-

<sup>28</sup>) W. Hieber u. E. O. Fischer, Z. anorg. allg. Chem. 1952, im Erscheinen.

<sup>30</sup>) R. Scholder u. G. Denk, Z. anorg. allg. Chem. 222, 17 [1935].

seits zur Strukturaufklärung der Metallcarbonylwasserstoffe und ihrer Derivate geführt, andererseits konnten neue rationelle Darstellungsmethoden für die Carbonyle des Kobalts und Nickels entwickelt werden.

In valenzchemischer Hinsicht läßt sich feststellen, daß auf keinem anderen Teilgebiet die Konzeption der Edelgaskonfiguration eine so entscheidende Rolle spielt wie in der Carbonylchemie. Demgegenüber tritt der Begriff der Oxydationszahl in seiner Bedeutung weit zurück. Es zeigt sich immer wieder, daß extrem niedrige Oxydationszahlen, wie sie sonst bei Metallen nie vorkommen, auftreten, wenn hierdurch das zentrale Metallatom eine abgeschlossene Edelgasschale erlangen kann.

Ferner läßt sich das reaktive Verhalten sehr vieler Vertreter dieser Verbindungsklasse nicht mehr durch eine einzige Strukturformel „registrieren“, sondern nur unter Zuhilfenahme mehrerer mesomerer Grenzstrukturen richtig beschreiben. Wie schon früher so hat auch die neuere Entwicklung der Kohlenoxyd-Chemie wesentlich zur Verfeinerung unserer Valenzvorstellungen beigetragen.

An der Bearbeitung der behandelten Probleme hatten besonderen Anteil die Herren Dr. R. Brück, Dr. E. Böckly, Dr. E. O. Fischer, Dr. H. Roos, Dr. D. v. Pigenot, Dipl.-Chem. W. Hübel, Dipl.-Chem. W. Abeck, Dipl.-Chem. Chr. Bartenstein und Dipl.-Chem. H. K. Platzer. Der Autor ist ihnen allen für ihre geschickte und aufopferungsvolle Mitarbeit zu aufrichtigem Dank verbunden. Für die wertvolle Unterstützung unserer Arbeiten sprechen wir besonders der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, „Fonds der Chemie“, unseren verbindlichsten Dank aus. Ferner wurden die Arbeiten durch Überlassung von Chemikalien, apparativen Einrichtungen und Bereitstellung von Mitteln in dankenswerter Weise durch Herrn Direktor Dr. Dr.-Ing. e. h. E. Kuss, Duisburger Kupferhütte, die Direktion der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen-Rhein, die Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, und durch den Bund der Freunde der Technischen Hochschule München sowie durch Zuwendungen aus ERP-Mitteln wesentlich gefördert.

Eingeg. am 18. Juli 1952 [A 447]

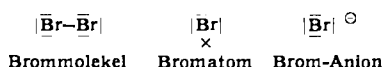
## Über positives Halogen

Von Dr. PH. FRESSENIUS, Karlsruhe-Durlach

Aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der T. H. Karlsruhe

Der Begriff „positives“ Halogen wird erläutert und der für die Reaktionsweise organisch gebundenen Halogens wichtige alternierende Effekt besprochen. Beispiele von positivem Jod, Brom und Chlor werden angeführt. Das positive Halogen stammt aus Halogenmolekeln, aus unterhalogeniger Säure oder liegt in organischer Bindung vor. Organisch gebundenes „positives“ Halogen kann unter bestimmten Umständen durch homolytischen Bindungszerfall auch als Atom, der Molekelrest als Radikal reagieren. Je nach Reaktionspartner kann „positives“ Halogen sich sogar als Anion von der organischen Molekel ablösen. Fluor tritt nicht als „positives“ Halogen auf.

Die Halogene stehen in der 7. Gruppe des periodischen Systems. Die Halogenatome haben also 7 Außenelektronen, das Halogen-Anion hat 8, z. B.:



Mit dem Begriff „Halogen“ verbindet sich unwillkürlich die Vorstellung von Anionen, weil Halogene in dieser Form in der analytischen Chemie, der pharmazeutischen Praxis und im täglichen Leben eine große Rolle spielen.

Man kennt indes heute viele Fälle, in denen Chlor, Brom und Jod als Kationen mit 6 Außenelektronen auftreten,

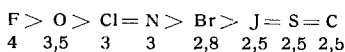
z. B.:  $|\overline{\text{Br}}^\oplus$ . Es soll dabei hier nicht unterschieden werden, ob es sich bei solchen Reaktionen um echte ionische oder um kryptoionische handelt<sup>1</sup>). Nachstehend wird der Begriff des Halogen-Kations an einigen interessanten Beispielen, auch aus der pharmazeutischen Chemie, erläutert.

### Alternierender Effekt

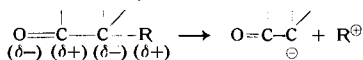
Sind in einer Molekel Atome ungleicher Elektronenaffinität aneinander gebunden, so ist die Bindung elektrisch unsymmetrisch (polarisiert). Diese Unsymmetrie

<sup>1</sup>) Über die Formulierung s. a. Hughes, Reaction of Halides in Solution, Quart. Rev. 5, 266 [1951].

wirkt durch Beeinflussung anderer Bindungen, indem sie diese „induziert“, auf mehr oder weniger große Teile der ganzen Molekel. Für die relative Elektronenaffinität wichtiger Atome wurde folgende Reihe aufgestellt:



Atome, die eine Unsymmetrie bewirken, bezeichnet man als „Schlüsselatome“. Für organische Verbindungen sind als solche die Halogene, Sauerstoff und Stickstoff besonders wichtig, da sie in Bindung mit Kohlenstoff die gemeinsamen Elektronenpaare überwiegend beanspruchen. So befindet sich etwa bei einer C–O-Bindung am Sauerstoff eine negative Teilladung ( $\delta^-$ ), am Kohlenstoff daher eine positive Teilladung ( $\delta^+$ ). Das gleiche gilt für die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung. Man sagt, das Elektronenoktett des Sauerstoffs oder Stickstoffs sei in einer solchen Bindung stabilisiert, wogegen man das Oktett des Kohlenstoffs als desintegriert (aufgelockert) bezeichnet. Der Einfluß des Schlüsselatoms setzt sich alternierend durch eine Kohlenstoff-Kette fort, so daß ein auf ein Kohlenstoff-Atom mit desintegriertem Oktett folgendes 2. Kohlenstoff-Atom ein stabiles Oktett besitzt (A-Effekt). Ein an einem solchen Kohlenstoff-Atom befindlicher Substituent R ist also positiv induziert, weil das Kohlenstoff-Atom mit stabilem Oktett die Bindungselektronen mehr beansprucht als der Substituent. Dieser wird also u. U. dazu neigen, als Kation abzusoziiieren, auch wenn er eine größere Elektronenaffinität besitzt als Kohlenstoff, also wenn R z. B. Chlor oder Brom ist.

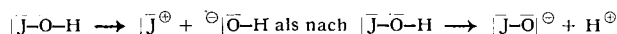


### Positives Jod

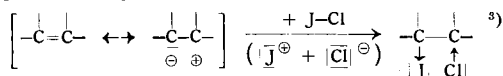
Behandelt man Acetylen mit Hypojodit<sup>2)</sup>, so werden Protonen gegen Jod-Kationen ausgetauscht:



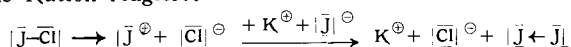
Die unterjodige Säure ist ja sowieso eine äußerst schwache Säure und besitzt fast mehr basischen als sauren Charakter, d. h. sie dissoziiert mehr nach



Das erkennt man z. B. auch aus der Beständigkeit des Chlorjods, in dem das Chlor als der Partner mit der größeren Elektronenaffinität die negative, das Jod die positive Seite des Dipols darstellt. Lagert sich z. B. Chlorjod bei der Jodzählbestimmung nach *Hübl* oder *Wijs* an eine Doppelbindung an, so läßt sich dieser Vorgang mit positivem Jod wie folgt formulieren:



Ist im metallischen Jod Chlorjod vorhanden, dann erhält man bei der quantitativen Bestimmung nach DAB. 6 bekanntlich Werte von über 100%, weil das Chlorjod ein kleineres Molekulargewicht hat als das Jod, aber nach Zusatz von Kaliumjodid genau so 2 Äquivalente Jod zur Titration mit Thiosulfat liefert, als ob es sich um Jod selbst handelte. Auch bei dieser Umsetzung zwischen Chlorjod und Kaliumjodid erkennt man, daß das Jod im Chlorjod als Kation reagiert:



<sup>2)</sup> Noyes, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1233 [1924].

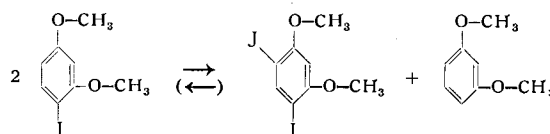
<sup>3)</sup> Ein „Bindungspfeil“ bezeichnet ein anteilig werdendes Elektronenpaar. Der Pfeil ist von dem Atom weg gerichtet, das das Elektronenpaar liefert. Ein  $\longleftrightarrow$  bezeichnet eine Mesomerie zwischen angegebenen Grenzzuständen.

Mit Chlorjod läßt sich z. B. Acetanilid zu p-Jodacetanilid jodieren<sup>4, 5)</sup>. Diesen Vorgang faßt man auch auf als Austausch von Proton gegen Jodkation.

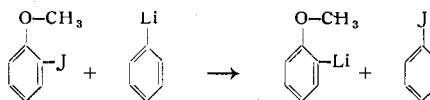
Das Trifluor-acetyl hypoiodit,  $\text{CF}_3 \cdot \text{COOJ}$ , enthält positives Jod, und man kann mit dieser Substanz z. B. Toluol im Kern jodieren. Sie bildet sich im Verlauf der Umsetzung zwischen Trifluor-silberacetat und einer Lösung von Jod in Toluol, bei der man direkt das Endprodukt p-Jodtoluol isoliert<sup>6, 7)</sup>.

Die direkte Jodierung von Benzoesäure zu m-Jodbenzoesäure ist möglich beim Behandeln einer mit Silbersulfat versetzten Lösung von Benzoesäure in starker Schwefelsäure mit metallischem Jod. In Abwesenheit von Benzoesäure bildet sich aus den Komponenten erst nach 12-stündiger Reaktionszeit bei 100° Silberjodid. Fügt man Benzol hinzu, so fällt Silberjodid schon bei Zimmertemperatur<sup>8, 13)</sup> (vgl. bei unterbromiger Säure).

Der Jodresorcin-dimethyläther jodiert sich selbst unter dem Einfluß verschiedener Katalysatoren wie Borfluorid in Äther, Zinntetrachlorid, Aluminiumchlorid, Salzsäure oder Schwefelsäure. Dabei entsteht der Dijodresorcin-dimethyläther und der jod-freie Resorcin-dimethyläther<sup>9)</sup>. Unter bestimmten Versuchsbedingungen ist die Reaktion umkehrbar.



Wieder wechselt das Jod-Kation den Platz mit einem Proton. Sehr instruktiv ist auch die Einwirkung von o-Jodanisol auf Phenyllithium, wobei Jod und Lithium den Platz tauschen<sup>10)</sup>.

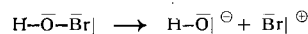


Lithium wie Jod dissoziieren als Kationen ab. Sie lassen die beiden Bindungselektronen jeweils am Kern-C-Atom zurück.

Ein anderes Beispiel einer derartigen Umsetzung ist die Gewinnung von p-Jod-dimethylanilin aus Jodbenzol und p-Dimethylamino-phenyllithium<sup>11)</sup>.

### Positives Brom

Die unterbromige Säure kann wie die unterjodige Säure Halogen-Kation abdissoziieren:



Es ist kürzlich gelungen, Brom-Kationen bei der Elektrolyse einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von unterbromiger Säure an der Kathode nachzuweisen durch Bildung von Eosin aus zugesetztem Fluorescein<sup>12)</sup>. Die Autoren bezeichnen danach die unterbromige Säure auch als Bromhydroxyd.

<sup>4)</sup> Michael u. Norton, Ber. dtsch. chem. Ges. 11, 108 [1878].

<sup>5)</sup> Neuerdings wird auch über Chlorierungen mit Chlorjod berichtet (Current Sci. 19, 380 [1950]; vgl. Chem. Zbl. 1951, 11, 954; Gandhir u. a.), 2-Oxy-3-naphthoesäure wird in 1-Stellung chloriert. Alizarin wird zu 3-Chloralizarin und 4,4'-Dioxydiphenyl wird zu 3,5,3',5'-Tetrachlor-dioxydiphenyl.

<sup>6)</sup> Henne u. Zimmer, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1362 [1951].

<sup>7)</sup> Der Einfluß des Fluors auf die Reaktionsfähigkeit des Jods oder Broms ist nicht auf Grund des A-Effekts zu erklären, vielmehr treten andere Effekte hinzu.

<sup>8)</sup> Derbyshire u. Waters, J. chem. Soc. [London] 1950, 3694.

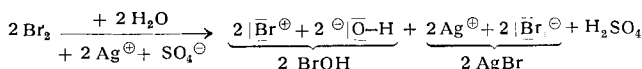
<sup>9)</sup> H. Meerwein, J. prakt. Chem. 154, 266 [1940].

<sup>10)</sup> Wittig u. Fuhrmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1198 [1940].

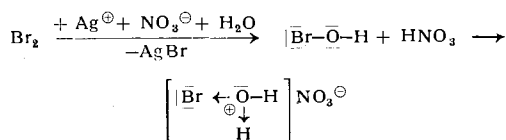
<sup>11)</sup> Gilman u. Sommers, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2767 [1950].

<sup>12)</sup> Gonda-Hunwald, Nature [London] 166, 68 [1950].

Unterbromige Säure kann dargestellt werden durch Destillation von Bromwasser mit Silbersulfat. Die Brom-Molekel dissoziiert in Brom-Kation und Brom-Anion

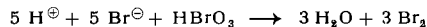


und das Silbersalz entfernt das Anion als schwerlösliches Halogensilber. Man kann z. B. so Benzol mit hoher Ausbeute, auf Brom berechnet, bromieren, indem man Brom mit Benzol und kalter 2 n-Salpetersäure rührt und nach und nach Silbernitrat oder Bleinitrat zutropfen läßt<sup>13)</sup>. Als bromierendes Agens ist dabei das Brom-Kation anzusehen, vielleicht auch in Form seines Hydrats, in welchem die Vollständigkeit der Elektronenoktets gewahrt ist.



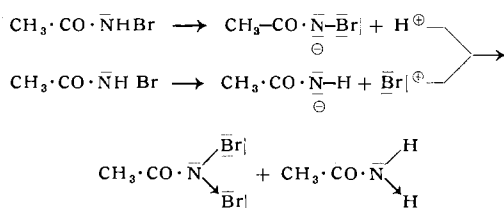
Auch Chlorbenzol, Brombenzol, Nitrobenzol, Benzoesäure-methylester u. a. lassen sich so bromieren. In manchen Fällen ist statt Silber- oder Bleisalz auch Quecksilbersalz verwendbar.

Auch auf andere Weise läßt sich Brom-Kation als bromierendes Agens herstellen und einer Brom-Molekel das Brom-Anion entziehen, indem man nämlich mit Brom in starker Säure bei Gegenwart von Bromsäure bromiert. Die Bromsäure oxydiert dabei Brom-Anion zu Brom und Brom-Kation bromiert.

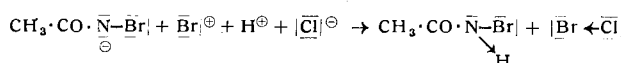


So erhält man z. B. m-Brombenzoesäure beim Versetzen einer Lösung von Benzoesäure und Brom in Eisessig-Schwefelsäure-Gemisch mit Kaliumbromat<sup>14)</sup>. Über eine entsprechende Darstellung von Brombenzol berichtet bereits eine ältere Arbeit<sup>15)</sup>.

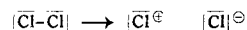
Ein älteres, aber gerade durch die neueren Erkenntnisse interessantes Beispiel für das Auftreten von Halogen-Kation ist die Umsetzung von Acetbromamid mit Salzsäure zu Acetylchloramid<sup>16)</sup>. Im Verlauf der Reaktion treten freies Acetamid und freies Brom auf. Diese Beobachtung ist für die theoretische Erklärung entscheidend. Die 1. Stufe gleicht im Prinzip der vorhin erwähnten Selbstjodierung des Jodresorcin-dimethyläthers. Es handelt sich um eine Selbstbromierung des Acetbromamids, wobei Acetdibromamid und Acetamid auftreten und Brom-Kation gegen Proton ausgetauscht wird.



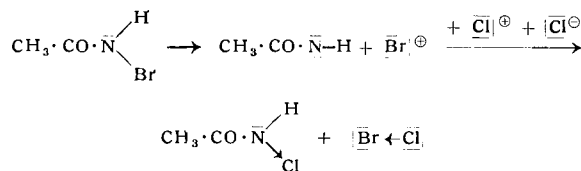
In der 2. Stufe greift die Salzsäure in die Reaktion ein, es findet wieder Austausch des Brom-Kations gegen ein Proton statt, dabei wird die Ausgangssubstanz Acetbromamid rückgebildet und es entsteht gleichzeitig Chlorbrom.



Das Chlorbrom zerfällt in Chlor und Brom und das Chlor dissoziiert in Anion und Kation.

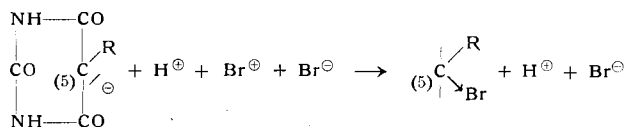


Das Chlor-Kation tauscht sich nun gegen das vom Acetbromamid abdissoziierte Brom-Kation aus, wobei Acetylchloramid und wieder Chlorbrom gebildet wird.

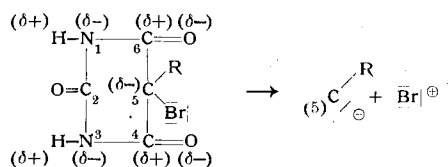


Vom Substituenten, also vom Chlor-Kation aus betrachtet, bezeichnet man einen solchen Vorgang als elektrophile Substitution ( $S_E$ ). Mittels Acetbromamid und Salzsäure läßt sich Chlorbrom an Doppelbindungen anlagern, z. B. bei Äthylen, Styrol, Zimtsäure und Stilben<sup>17)</sup>.

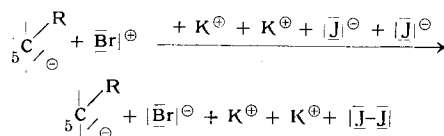
Bei der Bromierung von Barbitursäuren tritt Brom als Kation in die Molekel ein:



In 5-Stellung bromierte Barbitursäuren spalten auch wieder Brom-Kation ab<sup>8)</sup>. Der Einfluß der Sauerstoff-Atome der Molekel in 4- und 6-Stellung wird verstärkt durch die an den gleichen Ringkohlenstoff-Atomen gebundenen Ringstickstoff-Atome 3 und 1, die wie die Sauerstoff-Atome die Oktetts der Kohlenstoff-Atome 4 und 6 desintegrieren. Die Desintegration ist also hier besonders stark, entsprechend stark daher auch die Oktettstabilisierung am Methylenkohlenstoff-Atom 5. Da diese Stabilisierung am  $\text{C}_5$  nun von zwei Seiten aus gleichartig wirkt, ist sie so groß, daß das in 5-Stellung substituierte Brom unter Zurücklassung beider Bindungselektronen, d. h. als Kation, abdissoziieren kann.



Die 5-Brom-5-isopropylbarbitursäure z. B. reagiert in wäßriger oder alkoholischer Lösung ohne Säurezusatz<sup>18)</sup> mit Kaliumjodid glatt unter Abscheidung von zwei Äquivalenten Jod. Das abdissoziierte Brom-Kation (mit 6 Außenelektronen) entreißt zwei Jod-Anionen (mit je 8 Außenelektronen) je ein Elektron, geht dadurch in Brom-Anion (mit 8 Außenelektronen) über und die beiden entstandenen Jod-Atome (mit 7 Außenelektronen) treten zu einer Jodmolekel zusammen. Ein Kalium-Ion gehört dann zu der reduzierten Isopropylbarbitursäure, das zweite zum gebildeten Brom-Anion.



5,5-Dibrom-barbitursäure liefert entsprechend in saurer Lösung nach Zusatz von Kaliumjodid vier Äquivalente

<sup>13)</sup> Derbyshire u. Waters, J. chem. Soc. [London] 164, 446 [1949].

<sup>14)</sup> Dieselben, ebenda 1950, 573.

<sup>15)</sup> Kraft, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 1044 [1875].

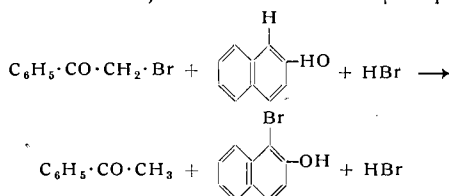
<sup>16)</sup> Hofmann, ebenda 15, 407 [1882].

<sup>17)</sup> Bückles u. Long, J. Amer. Chem. Soc. 73, 998 [1951].

<sup>18)</sup> Nach eigenen Versuchen, z. Zt. im Druck. (Arch. Pharm. Ber. deutsch. pharmaz. Ges.).



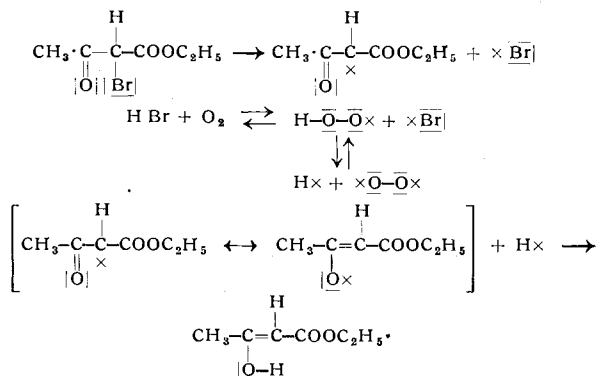
Fjäder<sup>25)</sup> wies erstmals darauf hin, daß nicht nur Jodwasserstoff, sondern auch Bromwasserstoff auf manche Bromketone, z. B. Dibrommethon, reduzierend wirken kann. Das Bromketon liefert das Halogen-Kation, der Bromwasserstoff das Halogen-Anion, es entsteht freies Brom und das Proton der Bromwasserstoffsäure tritt in die organische Verbindung ein an Stelle des abdissoziierten Brom-Kations. Andere Autoren<sup>26, 27)</sup> untersuchten nach diesem Hinweis die Reduzierbarkeit von Bromketonen mit Bromwasserstoff genauer und fanden, daß alle derartigen Substanzen grundsätzlich reduzierbar sind. Zwischen den einzelnen bestehen nur Unterschiede in der Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Reduktion. Ist die Bereitschaft zur Reduktion groß, so geben die Ketone eine sog. „Jod-Rektion“, d. h. sie machen in alkoholischer oder acetonischer Lösung aus Kaliumjodid ohne Säurezusatz mehr oder weniger Jod frei, so z. B. das Bromal, der Brommalonester oder das Desylbromid (I). Bromacetophenon gibt diese Jod-Rektion nicht. Es ist mit Bromwasserstoff nur dann reduzierbar, wenn ein Brom-Acceptor vorhanden ist, in diesem Fall das  $\beta$ -Naphthol.



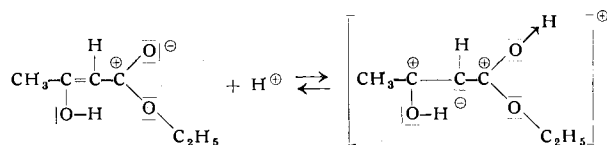
Auch das Trimesylbromid ist durch HBr reduzierbar:  $(\text{H}_3\text{C}\cdot\text{SO}_2)_3\text{C}\cdot\text{Br} + \text{H}^\oplus + \text{Br}^\ominus \rightarrow (\text{H}_3\text{C}\cdot\text{SO}_2)_3\text{C}\cdot\text{H} + \text{Br}_2$ .

Der  $\alpha$ -Bromacetessigester läßt sich nur dann darstellen, wenn der bei der Bromierung sich bildende Bromwasserstoff laufend entfernt (neutralisiert) wird oder wenn man in großer Verdünnung arbeitet. Eine hohe HBr-Konzentration wirkt umlagernd, so daß sich der  $\gamma$ -Bromacetessigester bildet<sup>28)</sup>. Man könnte diesen Vorgang auch mit Brom-Kation formulieren, zumal beim Behandeln von  $\alpha$ -Bromacetessigester mit Eisessig-Bromwasserstoff zwischendurch freies Brom entsteht. Dieses kann man sich aus  $\text{Br}^\oplus$  des Bromacetessigesters und  $\text{Br}^\ominus$  der Bromwasserstoffsäure entstanden denken.

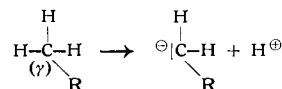
Kharasch und Sternfeld<sup>29)</sup> konnten zeigen, daß die  $\gamma$ -Umlagerung des Bromacetessigesters durch HBr abhängig ist von der Gegenwart von Sauerstoff oder Peroxyden und bei Licht- und Luftausschluß nicht eintritt. Damit stellt sich die 1. Stufe der Umlagerung dar als Radikalkettenreaktion (vgl. a. Bromsuccinimid), bei der sowohl der Bromacetessigester wie die Bromwasserstoffsäure in Radikale bzw. Atome zerfallen:



Das bei diesem Reduktionsvorgang entstehende Acetessigester-enol wird bei Gegenwart von Bromwasserstoff weitgehend polarisiert:

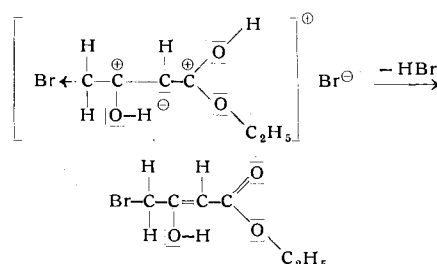


Das Oktett des  $\gamma$ -C-Atoms wird dadurch stabilisiert und zur Abspaltung eines Protons geneigt:

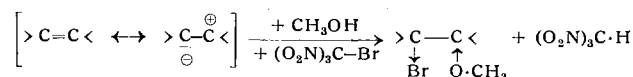


An das freie Elektronenpaar am  $\gamma$ -C-Atom lagert sich ein Brom-Kation aus einer Brommolekel an, das Brom-Anion kompensiert den positiven Komplex. Das  $\alpha$ -C, das ebenfalls ein freies Elektronenpaar trägt, kann das Brom-Kation nicht aufnehmen, da das Elektronenpaar durch die beiden benachbarten Carbeniumkohlenstoffe beansprucht wird.

Durch Abspaltung von Bromwasserstoff schließen sich die beiden Oktettlücken ( $\text{C}^\oplus$ ) wieder.

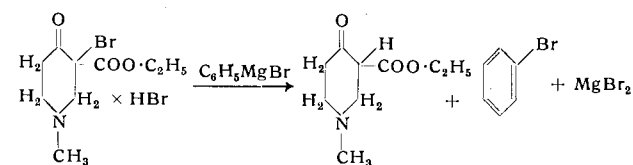


Aus einer Brom-Kation absplattend Substanz und einem ungesättigten Kohlenwasserstoff erhält man beim Arbeiten in methanolischer Lösung direkt den Äther eines Halogenhydrins<sup>30)</sup>. Als ungesättigte Substanz kann man z. B. Cyclohexen verwenden, das sich mit Trinitro-brommethan in Methanol wie folgt umsetzen läßt:



Statt Trinitro-brommethan lassen sich auch andere Brom-Kationliefernde Substanzen verwenden, wie z. B. Dinitro-brommethan, Brom-nitro-malonester, Dibrom-malonester, Tribrom-phenolbrom, Dibrom-diketo-hydrinden u. ä., nicht dagegen Tribrom-essigester. Der Einfluß der Carbäthoxy-Gruppe allein reicht nicht aus, um das Halogen als Kation reaktionsfähig zu machen.

Durch Bromierung des 1-Methyl-3-carbäthoxy-piperidons-4 erhält man die in 3-Stellung bromierte Verbindung, bei der also Brom und Carbäthoxy-Gruppe am gleichen Ringkohlenstoff-Atom substituiert sind<sup>31)</sup>. Das bromwasserstoffsäure Salz dieser Verbindung setzt sich mit Phenylmagnesiumbromid zu Brombenzol um. Der aus dieser Reaktion hervorgehende positive Charakter des Broms am Piperidon-Ring beruht auf seiner Stellung zwischen Keto- und Carbaethoxy-Gruppe.



<sup>25)</sup> Acta chem. fenn 6, 60 [1933]. Chem. Zbl. 1933, II, 51.

<sup>26)</sup> Kröhnke u. Timmer, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 614 [1936].

<sup>27)</sup> S. a. Fries u. Schimmelschmidt, Liebigs Ann. Chem. 484, 245 [1930].

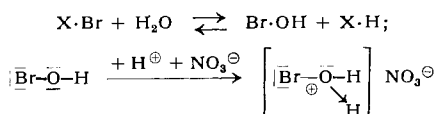
<sup>28)</sup> Conrad u. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 1044 [1896].

<sup>29)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 59, 1655 [1937].

<sup>30)</sup> Schmidt, Ascherl u. Knieling, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1876 [1926].

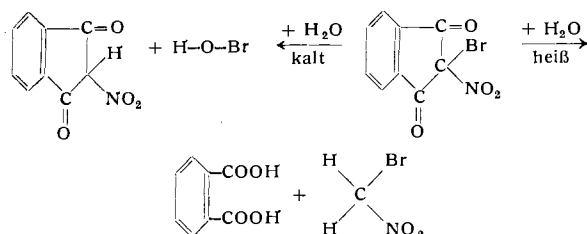
<sup>31)</sup> Mc. Elvain u. Safranski, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3295 [1950].

Das Brom am Piperidon-Ring dissoziiert als Kation ab und wird ersetzt durch ein Proton der Bromwasserstoffsäure, deren Brom-Anion zur Bildung von Magnesiumbromid Veranlassung gibt. Das Brom-Kation nimmt den durch Ablösung von  $\text{MgBr}$  vom Benzol-Kern frei werdenden Platz ein. Interessant ist auch, daß bei Titration des bromwasserstoff-sauren Salzes nach *Volhard* nur das Brom-Anion der Bromwasserstoffsäure erfaßt wird, wogegen nach *Mohr* auch das Brom am Kern titriert wird. Hier dürfte ein der oben<sup>13)</sup> erwähnten Bromierung des Benzols hinsichtlich des Reaktionsmechanismus analoger Fall vorliegen. Das positive Halogen wird bei der Titration nach *Volhard* durch die Säure stabilisiert und reagiert dann nicht mit Silbernitrat:

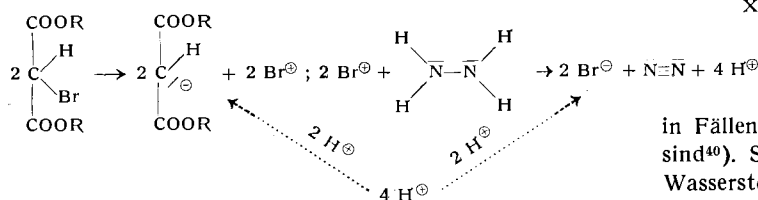


Bei neutraler Reaktion der Lösung, also bei der Titration nach *Mohr*, dagegen reagiert das Brom am Kern unter Bildung von Halogensilber.

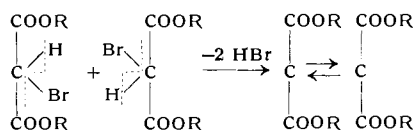
$\alpha$ -Brom-indandion-1,3 enthält positives Brom und liefert beim Kochen mit Wasser unterbromige Säure. Bromnitro-indandion zersetzt sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von HOBr und Nitro-indandion<sup>32,33)</sup>. In der Hitze oder beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Phthalsäure und Halogennitromethan.



Auch Brom-malonester enthält positives Halogen, das Oxydationswirkungen ausüben kann. So kann es die zum Übergang in Brom-Anion benötigten Elektronen z. B. dem Hydrazin(hydrat) entziehen<sup>34)</sup>:



Bei der Behandlung des Brom-malonesters mit Alkalien entsteht Äthylen-tetracarbonsäureester<sup>35, 36)</sup>. In diesem Fall reagiert das Brom als Anion.



*Robertson und Waters*<sup>37)</sup> haben für die Umsetzung von Brom-malonester mit Tetralin, die unter Bromwasserstoff-Entwicklung zur Bildung von Malonester, Äthantetracarbonester und 1,2-Dihydronaphthalin führt, einen radikalischen Reaktionsmechanismus wahrscheinlich gemacht.

<sup>32)</sup> Wanag, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1066 [1936].

<sup>33)</sup> Wanag, ebenda 76, 763 [1943].

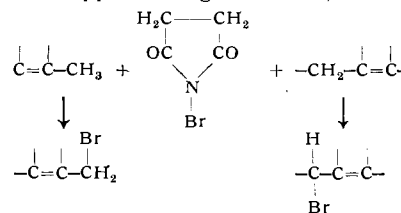
<sup>34)</sup> Gallus u. Macbeth, J. Chem. Soc. [London] 1937, 1810.

<sup>35)</sup> Conrad u. Brückner, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 2993 [1891].

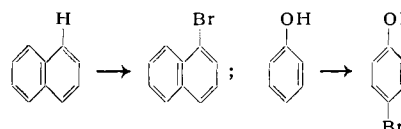
<sup>36)</sup> Blank u. Samson, ebenda 32, 860 [1899].

<sup>37)</sup> J. Chem. Soc. [London] 1947, 492.

In dem Bemühen, für Bromierungen in der Allyl-Gruppe ein besonders geeignetes Mittel zu finden, erprobte *Ziegler*<sup>38)</sup> eine Reihe von Substanzen, unter denen sich das Bromsuccinimid als sehr geeignet erwies. Bei Bromierungen mit dieser Substanz in Tetrachlorkohlensstoff lassen sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe ohne Ab-sättigung der Doppelbindung bromieren, z. B.:

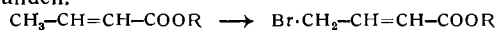


Auch aromatisch gebundene Wasserstoffatome werden, wenn sie beweglich genug sind, durch Brom ersetzt<sup>39,40)</sup>, z. B.:

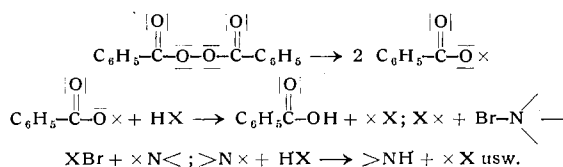


Benzol und Toluol sind resistent, p-Nitrotoluol wird in der Seitenkette bromiert.

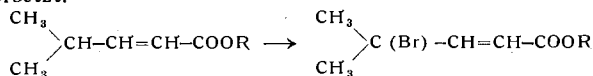
Diese Reaktionen des Bromsuccinimids können als Wirkung von positivem Brom aufgefaßt werden. Durch Zusatz von Dibenzoylperoxyd<sup>41)</sup> lassen sich die Reaktionen wesentlich beschleunigen. Wird z. B. Crotonsäure-methylester bromiert, so dauert der Vorgang bis zur Beendigung 13 Stunden.



Zusatz von Dibenzoylperoxyd beschleunigt die Reaktion auf etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden. Daher wird ein radikalischer Reaktionsmechanismus angenommen<sup>42)</sup>, an dem das Brom als Atom und nicht als Kation beteiligt ist. Durch das Peroxyd wird eine Radikal-Kettenreaktion eingeleitet:

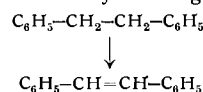


Aber nicht nur zu Reaktionsbeschleunigungen gibt das Dibenzoylperoxyd Anlaß, sondern es ermöglicht auch Bromierungen in Fällen, bei denen sie ohne Peroxyd-Zusatz unmöglich sind<sup>40)</sup>. So werden z. B. mit Peroxyd-Zusatz auch tertiäre Wasserstoffatome mittels Bromsuccinimid durch Brom ersetzt.



Toluol wird in der Seitenkette bromiert.

Bei Bromierungen mit Bromsuccinimid kann man auch sekundäre Reaktionen ausnutzen, bei denen sich Bromwasserstoff abspaltet. So gelangt man etwa beim Behandeln von Tetralin mit Bromsuccinimid zum Naphthalin, vom Octahydrophenanthren zum Phenanthren<sup>43)</sup> oder vom Dibenzyl zum Stilben. Das Bromsuccinimid spielt also hier die Rolle eines Dehydrierungsmittels.



<sup>38)</sup> Liebigs Ann. Chem. 551, 80 [1942].

<sup>39)</sup> Buu-Hoi, ebenda 556, 1 [1944].

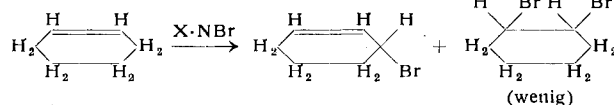
<sup>40)</sup> Schmid u. Leutenegger, Helv. Chim. Acta 30, 1965 [1947].

<sup>41)</sup> Vgl. Schmid u. Karrer, Helv. Chim. Acta 29, 573, 1144 [1946]; vgl. Karrer u. Ringli, ebenda 30, 863, 1771 [1947].

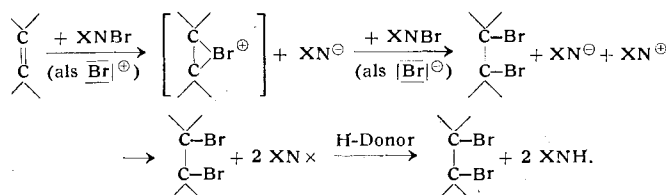
<sup>42)</sup> Vgl. Bloomfield, J. Chem. Soc. [London] 1944, 114.

<sup>43)</sup> Barnes, J. Amer. Chem. Soc. 70, 145 [1948].

Neben diesen Umsetzungen des Bromsuccinimids<sup>44)</sup> kennt man noch andere, von denen hier nur eine durch Salze katalysierte Reaktion<sup>45)</sup> erwähnt werden soll. Während sich Cyclohexen mit Bromsuccinimid hauptsächlich zu Bromcyclohexen und Succinimid umsetzt und nur wenig Dibromcyclohexan<sup>46)</sup> als Nebenprodukt entsteht,



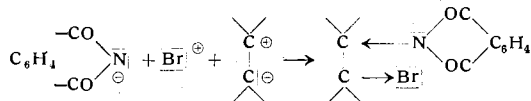
erhält man in Gegenwart von Salzen wie z. B. Tetraäthylammoniumbromid die letztere Substanz als Hauptprodukt. Die Salzkatalyse wird durch Peroxyde nicht beschleunigt. Für derartige Reaktionen wurde eine theoretische Vorstellung entwickelt<sup>47)</sup>, die das Halogen im Bromsuccinimid einmal als Kation, das andere Mal aber als Anion sich an der Reaktion beteiligen läßt. Es kommt auch hier sehr wesentlich darauf an, auf welchen Partner das Halogen im Reaktionsknäuel trifft.



Die benötigten Wasserstoff-Atome stammen entweder aus dem Lösungsmittel oder der Allyl-Komponente. Das Bromierungsprodukt erhält man nämlich nur in etwa 50proz. Ausbeute, wogegen man Succinimid fast quantitativ isolieren kann.

Perfluorierung des Imid-Rings verstärkt den sauren Charakter des Imidwasserstoff-Atoms und macht das Brom im N-Brom-perfluor-succinimid und N-Brom-perfluor-glutarimid stark positiv<sup>7)</sup>. Diese Substanzen tauschen z. B. ihr Brom beim Behandeln mit wäßriger AgOH-Suspension gegen Silber aus. Sie liefern beim Zusammenbringen mit Bromid-Lösungen freies Brom. Man kann mit ihnen je nach Arbeitsweise Toluol im Kern oder daneben auch noch in der Seitenkette bromieren<sup>48)</sup>.

Das Bromphthalimid wirkt nicht, wie Bromsuccinimid, auf ungesättigte Verbindungen bromierend, es addiert sich vielmehr an Doppelbindungen in Form von Brom-Kation und Phthalimid-Anion<sup>38)</sup>, so z. B. an Cyclohexen:

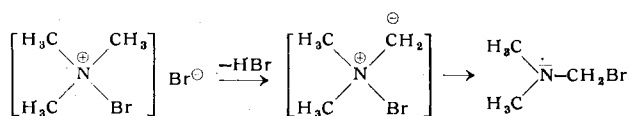


Dagegen läßt sich Toluol mit Bromphthalimid in der Seitenkette bromieren<sup>49)</sup>.

Daß das Brom im Bromphthalimid positiv induziert ist und als Kation reagieren kann, entspricht der Ersetzbarkeit des Wasserstoff-Atoms, der Imid-Gruppe im Phthalimid durch Metalle. Bekannt ist das Phthalimidkalium als Ausgangsprodukt der *Gabrielschen* Amin-Synthese.

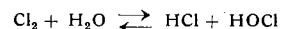
*Böhme* und *Krause*<sup>50)</sup> deuten die Bildung  $\alpha$ -halogenerter Amine bei der thermischen Zersetzung von Halogenaddi-

tionsprodukten tertiärer Amine durch Ylid-Umlagerung eines nach Halogenwasserstoff-Abspaltung entstandenen Zwitterions, bei der das am Stickstoff gebundene Halogen als Kation an ein Carbeniatskohlenstoffatom wandert<sup>51)</sup>:

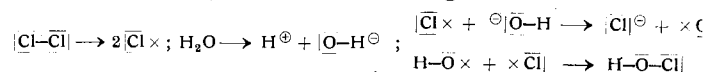


### Positives Chlor

Bei Einleitung von Chlor in Wasser entsteht das Gleichgewicht:

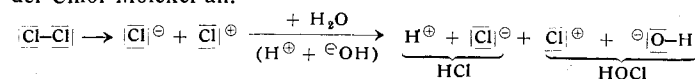


Man kann annehmen, daß sich die Chlor-Molekel homolytisch spaltet<sup>52)</sup>, und sich ein Gleichgewicht einstellt:



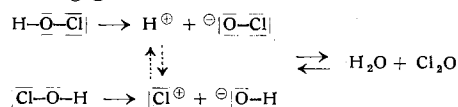
Es reagiert also ein Chlor-Atom mit dem Hydroxyl-Ion, das diesem ein Elektron abgibt. Das zurückbleibende Hydroxyl-Radikal bildet mit dem anderen Chlor-Atom unterchlorige Säure.

Einfacher ist der Vorgang, nimmt man eine Heterolyse<sup>53)</sup> der Chlor-Molekel an.



Die Formulierung deutet an, daß das Chlor der unterchlorigen Säure bereits als Kation in die Verbindung eingeht.

Aus einer wäßrigen Lösung der unterchlorigen Säure läßt sich Dichloroxyd, das sog. Anhydrid der unterchlorigen Säure, mit Tetrachlorkohlenstoff ausschütteln. Man kann in diesem Gleichgewicht zwischen unterchloriger Säure und Dichloroxyd die Folge eines Austauschs von Chlor-Kation gegen Proton sehen:



Die Wirkung der unterchlorigen Säure als Oxydationsmittel könnte einmal auf der Dissoziation in  $|\text{O}-\text{H}^\ominus|$  und  $|\text{Cl}^\oplus|$  beruhen, so z. B. bei der Einwirkung von Jodwasserstoff. Das Chlor-Kation oxydiert zwei Jod-Anionen zu Atomen, wie es oben für das Brom-Kation der Brom-isopropyl-barbitursäure bereits ausgeführt wurde.

Zweifellos muß man aber für viele Oxydationen durch unterchlorige Säure ihren Sauerstoff als wirksames Agens betrachten, so etwa bei der Oxydation des Indigos zu Isatin.

Die größere Oxydationskraft der unterchlorigen Säure gegenüber der des molekularen Sauerstoffs ist durch die beim Zerfall der unterchlorigen Säure frei werdende Energie zu erklären, die pro Grammatomgewicht des dabei frei werdenden Sauerstoffs 9,3 kcal. beträgt<sup>53)</sup>.

Die besprochene Methode der Jodierung oder Bromierung von Aromaten<sup>8, 13)</sup> ist auch für die Chlorierung anwendbar<sup>54)</sup>. p-Nitrotoluol wird bei Verwendung von Silbersulfat mit Chlor in einer Ausbeute von 96% zu 2-Chlor-4-nitrotoluol umgesetzt. Quecksilbersulfat statt Silbersulfat führt nicht zum Erfolg. Bei der Chlorierung von Benzoesäure entstehen m-Chlorbenzoesäure und dichlorierte Benzoesäuren nebeneinander.

<sup>51)</sup> Vgl. Diskussion *Böhme* u. *Horner*, diese Ztschr. 63, 531 [1951].

<sup>52)</sup> *Hofmann*: Anorgan. Chemie; Braunschweig 1948.

<sup>53)</sup> *Smith-D'Ans*: Anorgan. Chemie, Karlsruhe 1947.

<sup>54)</sup> *Gorvin*, Chem. a. Ind. 1951, 910.

<sup>44)</sup> Vgl. *Roberts, Trumbull* u. a., ebenda 72, 3116 [1950] über die Reaktion von Norbornen mit Bromsuccinimid.

<sup>45)</sup> *Braude* u. *Waigant*, Nature [London] 164, 241 [1949].

<sup>46)</sup> *Howton, Buchmann*, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2060 [1947]; 70, 2517, 3510 [1948]. S. a. *Buckles*, ebenda 71, 1157 [1949].

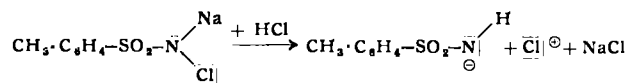
<sup>47)</sup> Vgl. *Roberts* u. *Kimball*, ebenda 59, 947 [1937]; *Nozaki* u. *Ogg*, ebenda 64, 697, 704, 709 [1942].

<sup>48)</sup> *Henne* u. *Zimmer*, ebenda 73, 1103 [1951].

<sup>49)</sup> *Bredt* u. *Hof*, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 21 [1900].

<sup>50)</sup> *Chem. Ber.* 84, 170 [1951].

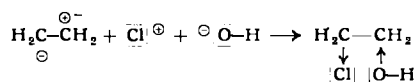
Das „Chloramin“ des DAB. 6 und das „Dichloramin“ der USP. gehören auch zu den Substanzen mit positivem Halogen. Das Chlor-Kation aus dem „Chloramin“ oxydiert zwei Jod-Anionen aus zwei Molekeln Jodwasserstoff zu Atomen und geht dabei in Chlor-Anion über. Nach ihrem Molekulargewicht berechnet, enthält die Substanz 12,5% Chlor. Da diese Menge in Form eines als Kation reagierenden Chlors enthalten ist und zwei Äquivalente Jod liefert, wirkt sie genau wie eine Chlor-Molekel, also so, als ob in der Substanz 25% Chlor enthalten wären.



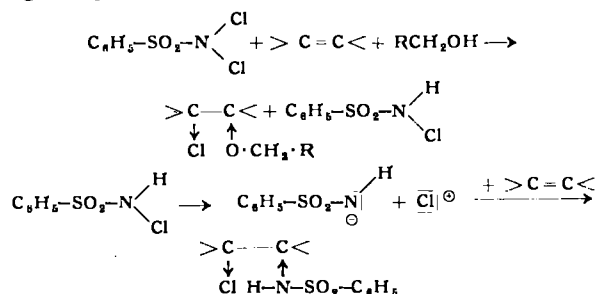
Die Analogie zwischen Halogenkation und Metallkation kommt im „Chloramin“ dadurch zum Ausdruck, daß das eine Wasserstoff-Atom der Sulfonamid-Gruppe des p-Toluolsulfonamids durch Chlor und das andere durch Natrium ersetzt ist. Beide Wasserstoff-Atome sind positiv induziert, d. h. sie sind sauer, reagieren als Protonen und werden durch andere Kationen ersetzt. Das ist z. B. bei der Bildung des „Dichloramins“ aus p-Toluolsulfonamid und unterchloriger Säure der Fall, wobei die Protonen der Sulfonamid-Gruppe gegen Chlor-Kation der unterchlorigen Säure ausgetauscht werden. Behandelt man das „Dichloramin“ mit Natronlauge, so wird umgekehrt ein Chlor-Kation durch ein Metall-Kation ersetzt und man erhält das „Chloramin“ des DAB 6.

Die gleiche Erscheinung wie beim p-Toluolsulfonamid und beim „Chloramin“ liegt übrigens bei den Arzneimitteln der Sulfonamid-Gruppe, z. B. Cibazol und Prontalbin, vor. Diese lösen sich in Alkali, weil die Wasserstoff-Atome der Sulfonamid-Gruppe sauer sind und beim Lösen in Alkali Salze bilden, d. h. durch Metall ersetzt werden.

Aus unterchloriger Säure und Äthylen entsteht das Äthylenchlorhydrin. Die unterchlorige Säure dissoziiert in Chlor-Kation und Hydroxyl-Anion, die sich an die (polare Form der) Doppelbindung anlagern.

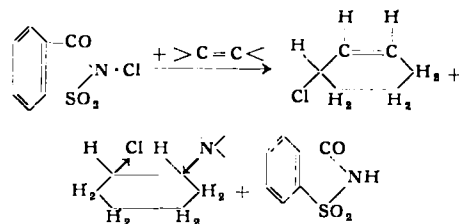


So wie in dem genannten Beispiel<sup>56)</sup> einer Anlagerung des Methylesters der unterbromigen Säure an eine Doppelbindung beim Behandeln einer ungesättigten Substanz mit Trinitro-brommethan und Methylalkohol läßt sich auch ein Ester der unterchlorigen Säure mittels Benzolsulfosäure-dichloramid und Alkohol an Doppelbindungen anlagern<sup>56)</sup>. Gleichzeitig verläuft daneben eine andere Umsetzung, bei der das während der ersten Reaktion entstehende Benzolsulfosäure-monochloramid Chlor-Kation absplattet und die beiden Ionen sich an einen Teil der ungesättigten Substanz addieren.



N-Chlorsaccharin<sup>56)</sup> wirkt auf Cyclohexen chlorierend. Daneben entsteht aber, wie im vorigen Beispiel, eine

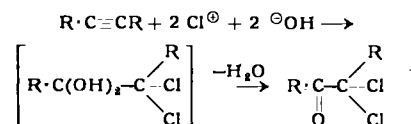
zweite Substanz durch Anlagerung von Chlor-Kation und Saccharin-Anion an die Doppelbindung:



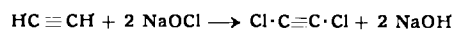
Auch das N,N'-Dichlor-veronal kann sein Chlor übertragen, ebenso z. B. das N,p-Dichlor-acetanilid. Die Einführung des Chlors in „Veronal“ und Acetanilid gelingt mittels unterchloriger Säure, also bereits mit positivem Halogen<sup>56,58)</sup>.

Chlorsuccinimid bildet mit Cyclohexen 3-Chlorcyclohexen, daneben aber auch 1,2-Dichlorcyclohexan. Bestrahlung oder Zusatz von Benzoylperoxyd erhöhen die Ausbeuten. Toluol wird in der Seitenkette chloriert<sup>57)</sup>.

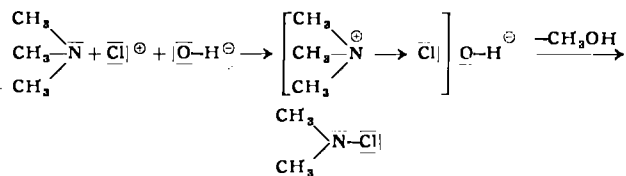
Unterchlorige Säure kann sich auch an Dreifachbindungen anlagern<sup>58)</sup>.



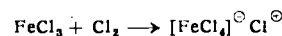
Hypochlorit, also unterchlorige Säure in alkalischer Lösung, wirkt dagegen chlorierend.



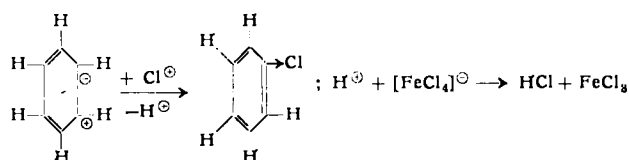
Trimethylamin und unterchlorige Säure setzen sich nach Willstätter zu Dimethylchloramin um. Hantzsch<sup>59)</sup> sagt bereits, man brauche zur Erklärung dieser Umsetzung nur die plausible Annahme zu machen, die unterchlorige Säure könne nicht nur in  $\text{Cl}-\text{O}^-$  und  $\text{H}^+$ , sondern auch, wenigstens spurenweise, in  $\text{O}^--\text{H}$  und  $\text{Cl}^+$  dissoziieren. Das Chlor-Kation lagert sich an das freie Elektronenpaar des Stickstoffs an und aus dem entstehenden Trimethyl-chlorammoniumhydroxyd spaltet sich Methylalkohol ab.



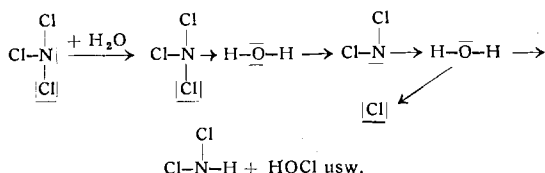
Die katalytische Wirkung von Eisenchlorid bei der Kernchlorierung deutet man durch die Annahme einer durch den Katalysator bewirkten Heterolyse der Chlor-molekel:



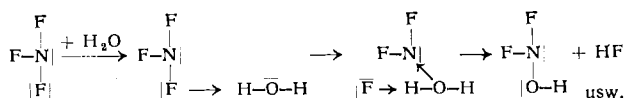
Das Chlor-Kation wird von einem nucleophilen Reagenz, z. B. Benzol, aufgenommen, das dafür ein Proton abgibt:



Die Elektronenaffinität des Fluors ist zu groß, als daß es als Kation auftreten könnte. Der prinzipielle Unterschied zwischen Fluor und Chlor geht schon aus dem Verlauf der Hydrolyse der entsprechenden Stickstoffhalogenide hervor. Das Stickstofftrichlorid hydrolysiert zu Ammoniak und unterchloriger Säure.



Das Stickstofftrifluorid hingegen liefert bei der Hydrolyse Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure:



Literatur:

*Eistert*: Chemismus u. Konstitution, Band 1. Stuttgart 1948;  
Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938. — *Hückel*: Theoret.  
Grundlagen d. organ. Chemie, Leipzig 1943 u. 1948. — *Henckes*:  
Chemie d.  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen, Springer-Verlag Berlin-  
Göttingen-Heidelberg. — *Neuere Methoden der präparativen org.  
Chem.*, Verlag Chemie, Berlin (Weinheim) 1943.

Eingeg. 12. Januar 1952 [A 431]

## Ein besonders schnelles Ersatzverfahren für den linearen Ausgleich bei sehr zahlreichen Wertepaaren unterschiedlicher Zuverlässigkeit

### Ausgleichung nach der kleinsten Summe der Absolutfehler

Von Dr. ARNULF SIPPEL, Freiburg i. Breisgau  
Forschungslaboratorium der Deutschen Rhodiacefa A.-G.

Bei Messungen durch Hilfspersonal etwa, wie sie in der Industrie nicht vermeidbar sind, können sich in Meßreihen große Fehler („Ausreißer“) einschleichen. Bei Anwendung der Gaußschen Methode beeinflussen sie das Ergebnis sehr stark, da sie mit der zweiten Potenz darin eingehen. Es wird ein den Verhältnissen der Praxis entgegenkommendes rasches Ausgleichsverfahren nach der kleinsten Summe der Absolutfehler angegeben, welches mit einem neuen Gerät auch rein mechanisch als Ersatzverfahren ausgeübt werden kann.

Das *Gaußsche* Verfahren der Ausgleichung nach der Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate ist das eigentliche „Ausgleichs“-Verfahren, d. h. die Ausgleichskurve wird so gewählt, daß die Fehler sich möglichst gleichmäßig auf die Meßpunkte verteilen. Dies setzt allerdings eine gleich große Zuverlässigkeit sämtlicher Meßdaten voraus, die bei technischen Serienmessungen nicht mehr ohne weiteres angenommen werden darf. Gerade für solche Fälle, wo also zugleich das *Gaußsche* Verfahren wegen der sehr großen Anzahl von Meßdaten zu zeitraubend wird, wird ein neues Verfahren als Ersatzverfahren vorgeschlagen. Es gibt bekanntlich keine speziellen mathematischen Geräte, um die *Gaußsche* Ausgleichsrechnung zu mechanisieren.

Es sei hier nur der einfachste Fall behandelt, nämlich die Ausgleichung nach einer ganzen rationalen Funktion ersten Grades, also das Auffinden der Ausgleichsgeraden, und zwar für eine gerade Anzahl von Wertepaaren. Man wird ja bestrebt sein, wo immer es möglich ist, eine solche Art der Darstellung bzw. solche Funktionen der fraglichen Variablen zu wählen, daß sich ein linearer Zusammenhang ergibt.

Man gelangt nun auf sehr viel einfachere und zeitsparende Weise zu einem in vielen Fällen ebenso brauchbaren Ergebnis, wenn man nach dem Prinzip der kleinsten Summe der absoluten Fehler ausgleicht. Das neue Verfahren läuft — um es kurz und anschaulich zu charakterisieren — darauf hinaus, daß unter den vorliegenden

Meßpunkten bzw. Wertepaaren zwei geeignete ausgewählt werden, durch welche die „Ausgleichs“-gerade gelegt wird. Die so ermittelte Gerade weicht um so weniger von der nach der *Gaußschen* Methode ermittelten Ausgleichsgeraden ab, je weniger sich die positiven Fehler nach Anzahl und Größe von den negativen Fehlern unterscheiden. Dies wird sehr häufig der Fall sein, wenn eine sehr große Anzahl von Wertepaaren vorliegt. Es wird aber das neue Ersatzverfahren ausdrücklich für solche Fälle empfohlen, in denen nicht alle Meßergebnisse gleich zuverlässig sind (infolge Verwendung von Hilfspersonal), ohne daß man von vornherein entscheiden könnte, welche Meßergebnisse wenig zuverlässig sind. In solchen Fällen gibt auch das *Gaußsche* Verfahren keine restlos befriedigende Lösung. Dies wird in Bild 1 an einem absichtlich recht klar bzw. extrem gewählten Beispiel gezeigt.

Die Kreise stellen die gemessenen Wertepaare  $(y, x)$  dar, die gestrichelte Gerade ist die *Gaußsche* Ausgleichsgerade, die durchgezogene Gerade die Ausgleichsgerade nach dem Prinzip der kleinsten Summe der absoluten Fehler. In einem Falle wie dem vorliegenden wird zwar der Fachmann ohne weiteres den Schluß ziehen, daß das Wertepaar bei  $x = 1$  auf Meßfehlern beruht und nicht für das *Gaußsche* Ausgleichsverfahren brauchbar ist. Es kommt auch dem Verfasser nicht etwa darauf an, durch das etwas ausgefallene Beispiel das *Gaußsche* Verfahren in Mißkredit zu bringen. Es soll nur gezeigt werden, daß gerade bei Anwendung der *Gaußschen* Methode selten vorkommende,