

Auffallend am Perchlorat von III war der große Verbrauch an  $\text{NaMnO}_4$ : In Wasser- $\text{HClO}_4$  bei  $20^\circ$  wurden sehr rasch mehr als die 12 Äquiv. Sauerstoff entspr. Menge  $\text{NaMnO}_4$  verbraucht. — Beim Erhitzen von Bromid III mit 5-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  am absteigenden Kühler wurde im Destillat kein  $\text{CH}_2\text{O}$  nachgewiesen, reichlich aber beim Erhitzen mit  $\frac{1}{4}$ -n. Baryt-Lösung (Nachweis mit Resorcin-Schwefelsäure).

Bei der Ausführung der Elementaranalysen wurde ich in dankenswerter Weise von Hrn. cand. chem. E. Börner und Frl. H. Jenss unterstützt.

## 291. Albert Wassermann: Über die Kinetik einer Dien-Synthese (Vorläuf. Mitteil.).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg.]

(Eingegangen am 2. August 1933.)

Nach H. Albrecht<sup>1)</sup> entsteht aus Chinon (a) und Cyclopentadien (b) Mono-Cyclopentadien-Chinon (c) O. Diels und K. Alder<sup>2)</sup>, sowie K. Alder und G. Stein<sup>3)</sup> zeigten, daß es sich um eine Dien-Synthese handelt.



Chinon ist viel stärker gefärbt als Mono-Cyclopentadien-Chinon. Die Geschwindigkeit der Reaktion (1) kann deshalb durch Farbmessungen zu verschiedenen Zeiten bestimmt werden. Es ergab sich, daß eine, auch in verdünnter Lösung, vollständig verlaufende Reaktion vorliegt, die bimolekular ist.

Lösungsmittel	Chinon <sup>4)</sup>	Cyclopentadien <sup>4)</sup>	Halbwertszeit (Min.)	$k_1$ <sup>5)</sup>	Temp. °
Hexan .....	0.0400	0.0400	74	0.34	29.8
	0.0400	0.0150	63	0.31	29.5
	0.00667	0.00667	499	0.30	29.6
$\text{CCl}_4$ .....	0.0500	0.0500	69	0.29	
	0.0500	0.0250	51	0.32	20.5
	0.0250	0.0250	122	0.33	
	0.0100	0.0100	333	0.30	
Benzol .....	0.0500	0.0500	47	0.43	
	0.0200	0.0200	125	0.40	
	0.0200	0.0100	103	0.39	20.4
	0.0100	0.0100	250	0.40	
Alkohol .....	0.00200	0.00200	1280	0.39	
	0.0100	0.0100	56	1.8	
	0.0100	0.00333	45	1.7	20.4
	0.00500	0.00500	112	1.8	
Eisessig .....	0.00200	0.00200	280	1.8	
	0.002	0.002	46	11	
	0.002	0.001	41	10	17.8
	0.001	0.001	84	12	

<sup>1)</sup> A. 348, 31 [1906]. <sup>2)</sup> A. 460, 98 [1928]. <sup>3)</sup> A. 501, 247 [1933], u. zwar S. 253.

<sup>4)</sup> Anfangs-Konzentrationen im Reaktionsgemisch der Versuchs-Ansätze zur Berechnung von  $k_1$  in g Mol/Liter.

<sup>5)</sup> Konzentrations-Einheit g Mol/Liter, Zeit-Einheit Minute.

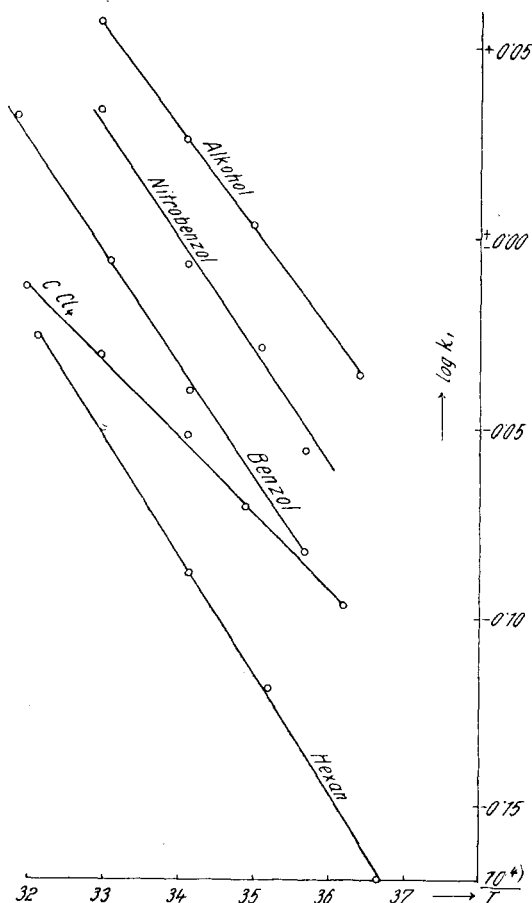
Aus Mono-Cyclopentadien-Chinon und Cyclopentadien entsteht Di-Cyclopentadien-Chinon<sup>1)</sup> (d):



Nach orientierenden Versuchen handelt es sich auch hier um eine bimolekulare Reaktion. In Benzol (25°) ist  $k_1 = \text{etwa } 100 \cdot k_2$ .

Albrecht fand, daß auch (2) praktisch vollständig verläuft. Die Geschwindigkeit der Vorgänge, die vom monomeren Cyclopentadien zu polymerhomologen Cyclopentadienen<sup>6)</sup> führen, muß also kleiner sein als die Geschwindigkeit der Reaktion (2). Daher kommt es, daß die Folge-Reaktionen die Kinetik von (1) nicht beeinflussen.

Die Temperatur-Abhängigkeit der Reaktion (1) in verschiedenen Lösungsmitteln ist aus der graphischen Darstellung zu ersehen.



<sup>6)</sup> Über die Cyclopentadien-Polymerisation vergl. K. Alder u. G. Stein, A. 504, 316 [1933].

## Temperatur-Abhängigkeit.

Lösungsmittel	$k_1 (20.4^0)^{5)}$	Aktivierungs-Energie (A) Cal/Mol	Häufigkeits-Exponent <sup>5)</sup>
Hexan .....	0.13	14.3	9.9
CCl <sub>4</sub> .....	0.31	9.2	6.4
Benzol .....	0.40	14.2	10.2
Nitro-benzol .....	0.84	14.0	10.4
Alkohol .....	1.8	12.7	9.8
Eisessig <sup>7)</sup> .....	13	11.0	9.3

Das Produkt aus gaskinetischer Stoß-Zahl und  $e^{-A/RT}$ <sup>8)</sup> ist  $5 \cdot 10^{13}$  [liter/g Mol./Min.] für  $A = 14.3$  und  $2 \cdot 10^{17}$  für  $A = 9.2$ . Die untersuchte Dien-Synthese ist somit eine bimolekulare Reaktion, bei der zwischen statistisch berechneten<sup>9)</sup> und gefundenen Geschwindigkeitskonstanten ein besonders großer Unterschied ( $k_{\text{ber.}} : k_{\text{gef.}} = 10^{12}$  bis  $10^{18}$ ) besteht<sup>8)</sup>.

Die beobachtete Abhängigkeit der Aktivierungs-Energie und des Häufigkeits-Exponenten vom Lösungsmittel wird diskutiert werden, wenn im Gang befindliche Versuche über die Geschwindigkeit der Reaktion im gasförmigen Zustand und über katalytische Wirkungen beendet sind.

## 292. L. v. Vargha: Partielle Acetonierung der Zucker und Zucker-Alkohole, II. Mitteil.: 1.2-Monoaceton-*d*-mannit und neue partiell acylierte Derivate des *d*-Mannits.

[Aus d. II. Abteil. d. Ungar. Biolog. Forschungs-Instituts, Tihany.]

(Eingegangen am 21. August 1933.)

Vor einiger Zeit wurde eine Methode beschrieben<sup>1)</sup>, welche mit Hilfe von Orthoborsäure die direkte Herstellung der Monoaceton-*d*-glucose ermöglichte. Um die Anwendbarkeit der neuen Methode zu prüfen, haben wir unsere Untersuchungen mit dem *d*-Mannit fortgesetzt.

Nach kurzem Schütteln des *d*-Mannits in Aceton bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure und 1 Mol. Orthoborsäure läßt sich aus der Lösung eine krystalline Substanz, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>8</sub>B, (I) gewinnen, welche nach den Ergebnissen der Analyse eine Isopropyliden- und eine Borsäure-Gruppe enthält. Nach Entfernung des Borsäure-Restes durch Eindampfen mit Methanol wurde ein schön krystallisierender Monoaceton-*d*-mannit isoliert. Die Konstitution dieser Substanz ergibt sich zunächst aus der Tatsache, daß sie mit dem Monoaceton-mannit von Irvine und Paterson<sup>2)</sup> — in welchem

<sup>7)</sup> In diesem Lösungsmittel wurden bisher nur bei zwei Temperaturen (17.8° und 30°) Messungen ausgeführt. Deshalb wurden die Eisessig-Werte in die graphische Darstellung nicht eingetragen.

<sup>8)</sup> vergl. z. B. E. A. Moelwyn-Hughes, Chem. Rev. **10**, 241 [1932].

<sup>9)</sup> Unter der Annahme, daß die Aktivierungs-Energie sich nur in zwei Freiheits-Grade aufteilt.

<sup>1)</sup> L. v. Vargha, B. **66**, 704 [1933].

<sup>2)</sup> Irvine u. Paterson, Journ. chem. Soc. London **105**, 898 [1914].