

sache weggetrieben. Nach Zugabe von KCl wurde im Extraktor ausgezogen, die äther. Lösung mit KHCO_3 ausgeschüttelt, die Lösung eingedampft und der erhaltene Rückstand bei 0.02 Torr destilliert. Bei 140° (Luftbadtemperatur) ging ein Öl über, das sogleich krystallisierte und nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol bei $125\text{--}126^\circ$ schmolz. Ausb. 0.1755 g. Der Mischschmelzpunkt mit der Abbauverbindung des Dihydro-peucenins lag bei der gleichen Temperatur.

4.856 mg Sbst.: 11.910 mg CO_2 , 3.600 mg H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 67.30, H 8.22. Gef. C 66.93, H 8.30.

2.4.6-Trioxo-5-isoamyl-acetophenon.

1.088 g Isoamyl-phloroglucin, 0.46 g frisch destilliertes Acetonitril und 0.4 g wasserfreies Zinkchlorid wurden in 60 ccm absol. Äther gelöst und unter Eiskühlung HCl-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 2-tägigem Stehenlassen wurde die Flüssigkeit, in der sich ein Öl ausgeschieden hatte, im Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 40 ccm Wasser $\frac{3}{4}$ Stdn. verkocht und dann ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Wasser und hierauf mit 5-proz. Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Bei der Destillation bei 0.01 Torr und 190° (Luftbad) ging ein gelbes Öl über, das sogleich krystallisierte. Ausb. 1.23 g. Nach dem Umlösen aus Benzol bildete das Keton blaßgelbe Krystalle und schmolz bei 188° .

8.770 mg Sbst.: 21.050 mg CO_2 , 6.170 mg H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 65.50, H 7.62. Gef. C 65.50, H 7.87.

Durch 1-stdg. Kochen mit 10-proz. Kalilauge wurde dieses Keton in Essigsäure und Isoamyl-phloroglucin gespalten.

0.09 g des Ketons wurden mit 24 ccm 10-proz. Kalilauge 1 Stde. im N_2 -Strom am Rückflußkühler gekocht. Die Verbindung löste sich unter Gelbfärbung, die aber nach 30 Min. fast ganz verschwunden war. Es wurde nach Beendigung der Umsetzung angesäuert, ausgeäthert und der Ätherrückstand bei 0.01 Torr und 140° (Luftbad) destilliert, wobei ein bald krystallisierendes Öl überging. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt der aus Benzol umgelösten Verbindung zeigten an, daß Isoamyl-phloroglucin gebildet worden war.

264. Matti Herman Palomaa: Studien über ätherartige Verbindungen, XXV. Mittell.*): Reaktionsgeschwindigkeit und innermolekulare Kräfte, I. Mitteilung.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finland).]

(Eingegangen am 15. Oktober 1941.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde angegeben, daß die Tiefe des relativen Minimums der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Grad der Ungesättigtheit der koordinativ ungesättigten Atome bzw. Atomgruppen bedingt wird. Die damals besprochene Größenfolge: Carbonyl- oder Oxosauerstoff > Äthersauerstoff > Methylgruppe wurde aus dem Verhalten der betreffenden Körperklassen summarisch gefolgert. In dieser Hinsicht ist es von Interesse, daß die Reihenfolge mit gewissen atomistischen

*) XXIV. Mittell.: B. 74, 294 [1941].

1) B. 71, 484 [1938].

Eigenschaften der verschieden gebundenen Sauerstoffatome übereinstimmt. Die Reihe kann durch den Hydroxylsauerstoff³⁾ erweitert werden.

Wir stellen zunächst fest, daß die Geschwindigkeit der sauren Verseifung in wäßriger Lösung $k_v^{25} \times 10^4$ für den Methylester der β -Oxy-propionsäure 16.2³⁾ beträgt. Die entsprechende Zahl der Acetessigsäure (Äthylester) ist 9.89⁴⁾, der β -Methoxy-propionsäure 14.7⁵⁾ und der *n*-Buttersäure 44.4⁶⁾. Die Größenfolge $9.89 < 14.7 < 16.2$ läuft antiparallel mit der der Atomrefraktion des Oxo-, Äther- und Hydroxylsauerstoffs. Für die D-Linie (Lorentz-Lorenzsche Formel) hat man nämlich:

Tafel 1.

	Oxosauerstoff	Äthersauerstoff	Hydroxylsauerstoff
Atomrefraktion	2.211 ⁷⁾ 2.2110 ⁸⁾	1.643 ⁷⁾ 1.6427 ⁸⁾ 1.728 ⁹⁾	1.525 ⁷⁾ 1.5246 ⁸⁾
$k_v^{25} \times 10^4$	9.89	14.7	16.2

Auf Grund dieser Zahlen kommt man, was die verschiedene Bindungsart des Sauerstoffs anbetrifft, zu folgendem Schluß: Das Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit wird von Sauerstoff je nach dessen Bindungsart in umgekehrter Reihenfolge zu den Werten der Atomrefraktion beeinflusst.

Berechnet man aus der Beziehung $(1/14.7):(1/16.2) = x:1.5426$ die Atomrefraktion x des Äthersauerstoffs, so erhält man den Wert 1.70, der dem Wert von Karvonen, 1.728, nahekommt. Wenn man bedenkt, daß die Atomrefraktionen des Äthersauerstoffs nach Karvonen¹⁰⁾ für die Äther einiger primärer normaler Alkohole zwischen 1.683 und 1.753 (D-Linie) schwanken, so kann man in diesem Falle sogar von umgekehrter Proportionalität innerhalb der Fehlergrenzen zwischen den Atomrefraktionen und den Reaktionsgeschwindigkeiten sprechen.

Diese Gegensätzlichkeit läßt sich vielleicht durch folgenden Gedankengang verständlich machen. Die Atomrefraktionen werden bekanntlich aus den Brechungsexponenten abgeleitet. „Nach der elektromagnetischen Lichttheorie wird die Brechung dadurch verursacht, daß die Elektronen der Atome mit dem elektrischen Feld des einfallenden Lichtes in Wechselwirkung treten; wir werden also um so kleinere Refraktion finden, je fester die Elektronen gebunden sind“¹¹⁾. Wenn weiter die geringe Reaktionsfähigkeit, z. B. die

³⁾ B. 69, 1338 [1936].

⁴⁾ B. 69, 1341 [1936].

⁵⁾ Skrabal u. Zahorka, Monatsh. Chem. 46, 559 [1925], Äthylester.

⁶⁾ Ann. Acad. Scient. fenn. [A] 4, Nr. 2 [1913], S. 60.

⁷⁾ Ann. Acad. Scient. fenn. [A] 4, Nr. 2 [1913], S. 102.

⁸⁾ Roth u. Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch, Leipzig 1911, S. 128.

⁹⁾ Eisenlohr, Ztschr. physik. Chem. 75, 601 [1910].

¹⁰⁾ Karvonen, Ann. Acad. Scient. fenn. [A] 5, Nr. 6 [1914], S. 102.

¹¹⁾ l. c., S. 98.

¹²⁾ A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, Leipzig 1931, S. 86.

der Edelgase, der festen Bindung der Elektronen zugeschrieben wird, so folgt hieraus eine einleuchtende Erklärung für die umgekehrte Größenfolge der Atomrefraktionen des Sauerstoffs in verschiedenen Bindungen einerseits und der hervorgerufenen Minima gewisser kinetischer Größen andererseits, wenn man voraussetzt, daß eine innermolekulare Sättigung durch Nebenvalenzen in dem Maße stattfindet, wie die Atomrefraktionen, d. i. die mehr oder weniger lockere Bindung der Elektronen, es angeben.

Früher wurde die Ansicht geäußert, daß die besprochenen Minima möglicherweise ein Mittel bieten, um unter vergleichbaren Umständen den gegenseitigen innermolekularen Einfluß der Atome und Atomgruppen zahlenmäßig erfassen zu können¹²⁾. Die obigen Befunde scheinen zugunsten dieser Voraussage zu sprechen.

In der vorigen Mitteilung*), Tafel 2, wurde gezeigt, daß bei den normalen Fettsäuren ein entsprechendes, obwohl weniger ausgeprägtes Minimum zu finden ist, nämlich bei der *n*-Buttersäure. Es ist hinzuzufügen, daß dieses Minimum ebenfalls¹³⁾ in allen untersuchten Lösungsmitteln zum Vorschein kommt. Eine Anzahl diesbezüglicher Zahlenreihen ist in der untenstehenden Tafel 3 zusammengefaßt.

Tafel 2¹⁴⁾.

Reihe	Essigsäure	Propionsäure	<i>n</i> -Buttersäure	<i>n</i> -Valeriansäure	<i>n</i> -Capronsäure
1. $k_v^{25} \times 10^4$	68.0	72.4	44.4	—	—
2. $k_v^{15} \times 10^4$	65.8	70.6	42.3	44.1	41.0
3. $k_v^{15} \times 10^4$	16.9	16.7	9.4	10.6	10.0
4. $k_e^{25} \times 10^4$	102	98.5	56.3	61.7	59.5
5. $k_e^{25} \times 10^4$	221	221	122	133	134
6. $k_e \times 10^4$	104	91.9	50.0	53.5	51.5
7. k_e	21.8	15.4	7.64	7.76	7.81
8. $k_v \times 10^4$	—	75.8	44.0	—	—
9. $k_v \times 10^4$	—	51.4	28.7	—	—
10. $k_e^{30} \times 10^2$	4.40	4.00	2.11	2.14	2.19
11. $k_e^{30} \times 10^2$	8.14	6.70	3.72	4.02	3.91

Das Vorkommen des Minimums bei der *n*-Buttersäure ist unverkennbar, und zwar unabhängig von den angewendeten Lösungsmitteln, Temperaturen und Reaktionen. Es ist weiter bemerkenswert, daß in den Reihen 1—11

¹²⁾ B. 71, 491 [1938].

¹³⁾ Eine Zusammenstellung für zahlreiche Verbindungsgruppen: B. 71, 480—481 [1938].

¹⁴⁾ Die Zahlenreihen bilden eine Auswahl der Bestimmungen verschiedener Forscher: 1) Saure Verseifung der Methylester in wäbr. Lösung, Palomaa, Ann. Acad. Scient. fenn. [A] 4, Nr. 2 [1913]. 2) Saure Verseifung der Äthylester in wäbr. Lösung, Salmi, ebenda 48, Nr. 4 [1937]. 3), 4), 5) Saure Verseifung und Veresterung in Wasser-Methylalkohol-Lösung, Mol. 1 : 1, Palomaa u. Siitonen, B. 69, 1339 [1936]. 6) Veresterung in absol. Methylalkohol, Temperatur 15°, Zeiteinheit 1 Stde. Sudborough u. Gittins, Journ. chem. Soc. London 93, 210 [1908]. 7) Veresterung in Äthylalkohol (die Originalzahlen sind mit 10 multipliziert), Goldschmidt, Ztschr. Elektrochem. 17, 684 [1911]. 8) Bestimmungen von E. Koskinen in unserem Laboratorium in wäbr. Lösung der sauren Verseifung der Methylester. 9) Ebenso in Wasser-Dioxan-Lösung der Methylester. 10), 11) Veresterung in absol. Methylalkohol, Smith, Journ. Amer. chem. Soc. 61, 257 [1939], s. a. 63, 606 [1941].

das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Propionsäure und der *n*-Buttersäure in den engen Grenzen 1.6—2.0 variiert. Das geringe Ansteigen der Geschwindigkeitsgrößen von *n*-Buttersäure aufwärts, im Gegensatz zu dem besonders starken beim Übergang des Sauerstoffs von β - zu γ -Stellung, beweist, daß der Austausch der Methylgruppe gegen eine Methylen-Gruppe in diesem Falle von untergeordneter Bedeutung ist. Den abweichenden Einfluß des Wasserstoffs im Vergleich zum Sauerstoff können wir kurz in folgender Weise ausdrücken:

$$\begin{array}{cc} \text{Wasserstoff} & \text{Sauerstoff} \\ k_{\alpha} : k_{\beta} > k_{\gamma} : k_{\delta} & k_{\alpha} : k_{\beta} < k_{\gamma} : k_{\delta} \end{array}$$

Wenn wir die umgekehrte Größenfolge der Atomrefraktionen und der Geschwindigkeitskonstanten zur Berechnung der ungefähren Werte der Atomrefraktion des Wasserstoffs benutzen, etwa die Beziehung¹⁵⁾ $(1/14.7) : (1/44.4) = 1.728 : x$, so ergibt sich ein Refraktionswert $x = 0.572$, während die Atomrefraktion für Wasserstoff (D-Linie) 1.100, also etwa doppelt so groß ist. Die Berechnungsweise versagt somit gänzlich, falls wir nicht die Anzahl der Valenzelektronen, 2 bzw. 1, mit in Rechnung setzen. Außerdem ist nicht gesagt, daß die Effekte durch ein Wasserstoffatom bewirkt werden.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten des Chloratoms mit der hohen Atomrefraktion 5.957 (D-Linie) und mit einem Valenzelektron. Wie aus einer späteren Mitteilung näher ersichtlich, ruft das Chloratom ebenfalls in der β -Stellung ein ausgeprägtes Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit hervor. Wenn der Antibasie zwischen der Atomrefraktion und der Reaktivität im Falle des Minimums der letztgenannten eine allgemeinere Bedeutung zukommt, hat man zu erwarten, daß das Chloratom in der β -Stellung ein tieferes Minimum als z. B. der Äthersauerstoff hervorruft. Wie aus den Zahlen in der Tafel 3 hervorgeht, ist dies tatsächlich der Fall. Vergleichshalber sind die entsprechenden Größen für *n*-Buttersäure aufgenommen.

Tafel 3.

	β -Methoxy- propionsäure	β -Chlor- propionsäure	<i>n</i> -Butter- säure	Lösungsmittel
A) $k_v^{25} \times 10^4$	8.44	5.86	23.9	} Wasser-Methylalkohol. Mol. 1:1 Wäbr. Lösung (Methylester)
B) $k_e^{25} \times 10^4$	45.8	26.8	122	
C) $k_v^{25} \times 10^4$	14.7	9.02	44.4	

Unter Voraussetzung einer umgekehrten Proportionalität zwischen der Refraktion und Reaktionsgeschwindigkeit im Falle des Geschwindigkeitsminimums berechnen sich für Chlor im Verhältnis zu Äthersauerstoff die Atomrefraktions-Werte A) 2.49, B) 2.95 und C) 2.82, also ungefähr die Hälfte der tatsächlichen Atomrefraktion, wie dies auch beim Wasserstoff der Fall war.

Für die entsprechenden α -Verbindungen, Methoxyessigsäure und Chlor-essigsäure, und für die Propionsäure sind die gleichen Geschwindigkeitskonstanten in der Tafel 4 zusammengestellt.

¹⁵⁾ In dieser sind die Zahlen 14.7 und 44.4 die Geschwindigkeitskonstanten der sauren Verseifung in wäbr. Lösung für die Methylester der β -Methoxy-propionsäure bzw. der *n*-Buttersäure und 1.728 die Atomrefraktion des Äthersauerstoffs nach Karvonen, l. c.

Tafel 4¹⁶⁾.

	Methoxy- essigsäure	Chloressig- säure	Propion- säure	Lösungsmittel
A) $k_1^{25} \times 10^4$	32.4	35.6	42.3	} Wasser-Methylalkohol. Mol. 1:1 WäBr. Lösung (Methylester).
B) $k_2^{25} \times 10^4$	95.7	101	221	
C) $k_3^{25} \times 10^4$	37.3	44.6	72.4	

Die Zahlen in der Tafel 4 weichen von denjenigen in der Tafel 3 wesentlich ab. Die Geschwindigkeit der α -Verbindungen ist 2—6-mal höher als die der β -Verbindungen. Der Einfluß des Äthersauerstoffs kommt demjenigen des Chlors ziemlich nahe. In der α -Stellung setzt das Chlor die Reaktionsgeschwindigkeit sogar weniger herab als der Äthersauerstoff, wogegen in der β -Stellung das Umgekehrte in hohem Grade zutrifft (vergl. Tafel 3). Die scharfe Abstufung der Liganden in der β -Stellung kommt somit überzeugend zum Ausdruck.

Die obigen Befunde führen unwillkürlich zu der schon früher gemachten Annahme von innermolekularer Sättigung durch Ringbildung, wobei vor allem die Fünfringe bevorzugt zu sein scheinen¹⁷⁾. Die teilnehmenden Atome, Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor, sind dabei je nach ihrer Atomrefraktion (mehr oder minder lockerer Bindung der Elektronen) und der Anzahl der Valenzelektronen wirksam.

Man kann hier einwenden, daß die schroffe Abstufung der kinetischen Größen, wenn diese vom Sättigungsgrad der Substanzen abhängig sein soll, sich auch in den gewöhnlichen physikalischen Eigenschaften widerspiegeln müßte; denn die verminderte Kohäsionskraft bedingt bekanntlich¹⁸⁾ verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkt, große Löslichkeit und Mangel an Krystallwasser. Damit stehen die Eigenschaften der Malonsäure und ihrer Ester, die in der Oxalsäurereihe die β -Verbindungen in bezug auf die gegenseitige Lage der Sauerstoffatome in der Atomkette darstellen, völlig im Einklang. Diese Verbindungen, deren Reaktionsgeschwindigkeit (Veresterung, Verseifung) durch ein ausgeprägtes Minimum gekennzeichnet ist¹⁹⁾, besitzen große Löslichkeit (nach Beilsteins Handbuch lösen 100 Tle. Wasser bei 0° von Oxalsäure 3.6, von Malonsäure 61.1 und von Bernsteinsäure 2.88 Tle.), weiter niedrige Schmelzpunkte. Diese sind für die Dimethylester der 3 genannten Säuren in derselben Reihenfolge + 53.3°, — 61.9° und + 18.3°²⁰⁾. Bemerkenswert ist, daß gerade die Ester der Malonsäure eine trübe (anisotrope) Phase beim Schmelzen aufweisen²¹⁾.

¹⁶⁾ Die Größen für die Chloressigsäure sind, ebenso wie die für die β -Chlorpropionsäure, einer späteren Mitteilung entnommen. Sie wurden in unserem Laboratorium von Hrn. Stud. R. Korte ermittelt. Die Verseifungsgeschwindigkeit des β -Chlorpropionsäuremethylesters in wäBr. Lösung wurde von Hrn. Assist. T. A. Siitonen bestimmt. Die übrigen Zahlen in den Tafeln 3 und 4 sind in den früheren Mitteilungen angegeben.

¹⁷⁾ Ann. Acad. Scient. fenn. [A] 4, Nr. 2 [1913] (C. 1918 II, 1959) u. a.

¹⁸⁾ Vergl. z. B. Eugen Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie. Organische Chemie in Einzeldarstellungen I, Berlin 1940, S. 13.

¹⁹⁾ Ann. Acad. Scient. fenn. [A] 10, Nr. 16 [1917].

²⁰⁾ Die Zahlen sind einer späteren Mitteilung entnommen.

²¹⁾ B. 71, 491, Fußnote, [1938].