

Hinsichtlich der erzielten Genauigkeit dürfte sie nicht hinter der Destillationsmethode zurückstehen.

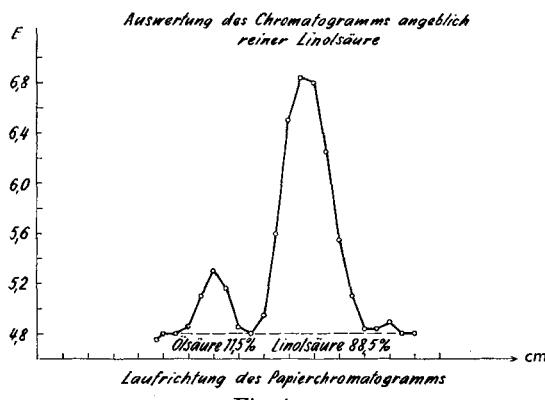


Fig. 4.

Herrn C. Berthe und Fräulein E. Seelig danken wir für experimentelle Mithilfe.

Die vorliegende Arbeit wurde zum Teil mit den dem physiologisch-chemischen Institut Basel von der ASTRA Fett- & Ölwerke AG., Steffisburg, zur Verfügung gestellten Mitteln durchgeführt.

SUMMARY.

A method is described by which saturated and unsaturated fatty acids with 12–22 C atoms can be separated by paper chromatography. By measuring the light absorption of the copper-ferrocyanide complexes developed from the fatty acids on the paper a satisfactory quantitative analysis of such fatty acid mixtures was possible.

Physiologisch-chemisches Institut der Universität Basel.

185. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

67. Mitteilung¹⁾.

Solvolysegeschwindigkeit der Cyclanyl-p-toluolsulfonate mittlerer Ringgrösse in Eisessig

von R. Heck und V. Prelog.

(27. VIII. 55.)

Die bisherigen Untersuchungen zeigten, dass bei mittleren Ringverbindungen die Reaktionsgeschwindigkeiten oft stark von der Ringgrösse abhängig sind²⁾, doch fehlen besonders bei Verbindungen

¹⁾ 66. Mitt. Helv. **38**, 1095 (1955).

²⁾ Vgl. dazu die zusammenfassende Darstellung V. Prelog, J. chem. Soc. **1950**, 420, sowie H. C. Brown, R. S. Fletcher & R. B. Johannessen, J. Amer. chem. Soc. **73**, 212 (1951); H. C. Brown & M. Borkowski, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1894 (1952); S. F. Van Straten, R. V. V. Nicholls & C. A. Winkler, Canadian Journ. Chemistry **29**, 372 (1951).

mit 9–11 Ringgliedern Angaben über Aktivierungsenergie, Aktivierungsenthalpie und Aktivierungsentropie fast vollständig¹⁾.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über den nichtklassischen Verlauf der Substitutions- und Eliminierungsreaktionen bei mittleren Ringverbindungen interessierte uns unter anderem die Solvolyse von Cyclanyl-p-toluolsulfonaten, da es sich hier um eine Reaktion handelt, von der man erwarten kann, dass sie bei mittleren Ringverbindungen nichtklassisch verläuft.

Um zu den für weitere Untersuchungen benötigten kinetischen Daten zu gelangen, bestimmten wir bei zwei Temperaturen die Solvolysegeschwindigkeiten der Cyclanyl-p-toluolsulfonate mit 7–12 Ringgliedern in wasserfreiem Eisessig nach der von *S. Winstein* und Mitarb.²⁾ ausgearbeiteten Methodik. Zum Vergleich wurde unter gleichen Bedingungen die Solvolysegeschwindigkeit eines höheren Ringhomologen mit 20 Ringgliedern gemessen.

Alle untersuchten Cyclanyl-p-toluolsulfonate gaben bei der Acetolyse gute Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen von $\pm 3\%$. Die gefundenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sowie die daraus abgeleiteten kinetischen Größen³⁾ sind in einer Tabelle zusammengestellt, in der zum Vergleich auch die entsprechenden von *S. Winstein, E. Grunwald, R. E. Buckles & C. Hanson*⁴⁾ für das Cyclohexyl-p-toluolsulfonat gefundenen Werte angegeben sind.

Man sieht aus der Tabelle, dass die Ringgrösse auf die Acetolysegeschwindigkeiten einen starken Einfluss ausübt. Das Cyclodecyl-p-toluolsulfonat solvolysiert bei 50° mehr als 500 mal schneller als das Cyclohexyl-p-toluolsulfonat, während die Reaktionsgeschwindigkeiten von Cyclohexyl-, Cyclododecyl- und Cycloekosyl-p-toluolsulfonat von der gleichen Größenordnung sind und sich von denjenigen der aliphatischen sekundären Alkohole nicht wesentlich unterscheiden.

Es ist weiter bemerkenswert, dass die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten bei mittleren Ringen hauptsächlich auf den Einfluss der Ringgrösse auf die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger zurückzuführen sind; die Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger sind durchwegs klein.

¹⁾ Prof. *H. C. Brown*, Purdue University, hat uns inzwischen in einer Diskussion während des 14. IUPAC-Kongresses in Zürich (21.–27. Juli 1955) mitgeteilt, dass die Kinetik der Solvolyse von ringhomologen Cyclanyl-sulfonsäureestern in seinem Laboratorium ebenfalls gemessen worden ist, und dass er darüber demnächst in J. Amer. chem. Soc. berichten wird.

²⁾ *S. Winstein, E. Grunwald & L. L. Ingraham*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 821 (1948); *S. Winstein, E. Grunwald & H. W. Jones*, ibid. **73**, 2700 (1951); *S. Winstein, B. K. Morse, E. Grunwald, K. C. Schreiber & J. Corse*, ibid. **74**, 1113 (1952).

³⁾ Über die Definition dieser Größen vgl. *A. A. Frost & R. G. Pearson*, Kinetics and Mechanism, Chapman & Hall, New York, London 1953.

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **70**, 817 (1948).

Bei der Interpretation des Einflusses der Ringgrösse auf die Aktivierungsenthalpie der Acetolyse von Cyclanyl-p-toluolsulfonaten muss man die Eigenheiten des räumlichen Baues der mittleren Ringverbindungen berücksichtigen. Ein besonderes Merkmal dieser Verbindungen ist, dass sie wegen der Topologie der Ringe und der van der Waals'schen Wirkungsradien eine kleinere oder grössere Anzahl der energetisch ungünstigen ekliptischen Konstellationen besitzen. Die relativ starken repulsiven Wirkungen besonders der in 1,2-Stellung sitzenden äquatorialen Atome oder Atom-Gruppen in ekliptischen Konstellationen führen bei mittleren Ringverbindungen, ähnlich wie bei Cyclopentan-Derivaten, zu einer nichtklassischen Spannung. Einen weiteren Beitrag zu dieser Spannung liefern weiter die transanularen repulsiven Wechselwirkungen der axialen Atome und Atom-Gruppen in 1,3-, 1,4-, 1,5- usw. Stellung.

Tabelle.

Verbindung	t °C	k (sec ⁻¹)	k	ΔE^\ddagger	log PZ	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger
			$k_{6\text{-Ring}}$	kcal		kcal	E.E.
Cyclohexyl-p-toluolsulfonat	50,0	$1,91 \times 10^{-6}$ ¹⁾	1	27,9	13,20	27,3	-0,6
	74,9	$(4,27 \pm 0,14) \times 10^{-5}$ ²⁾					
	99,7	$(6,42 \pm 0,13) \times 10^{-4}$ ²⁾					
Cycloheptyl-p-toluolsulfonat	25,0	$(2,55 \pm 0,02) \times 10^{-6}$	31	24,1	12,07	23,5	-5,4
	50,0	$(5,94 \pm 0,04) \times 10^{-5}$					
Cyclooctyl-p-toluolsulfonat	25,0	$(2,66 \pm 0,03) \times 10^{-5}$	285	23,1	12,37	22,5	-4,1
	50,0	$(5,44 \pm 0,06) \times 10^{-4}$					
Cyclononyl-p-toluolsulfonat	25,0	$(2,07 \pm 0,06) \times 10^{-5}$	266	24,5	13,29	23,9	+0,1
	50,0	$(5,08 \pm 0,04) \times 10^{-4}$					
Cyclodecyl-p-toluolsulfonat	25,0	$(4,69 \pm 0,04) \times 10^{-5}$	539	23,7	13,01	23,0	-1,1
	50,0	$(1,03 \pm 0,02) \times 10^{-3}$					
Cycloundecyl-p-toluolsulfonat	25,0	$(4,66 \pm 0,04) \times 10^{-6}$	67	25,3	13,21	24,7	-0,2
	50,0	$(1,27 \pm 0,02) \times 10^{-4}$					
Cyclododecyl-p-toluolsulfonat	50,0	$(5,86 \pm 0,08) \times 10^{-6}$	3,1	28,6	14,09	27,9	+3,8
	75,0	$(1,43 \pm 0,01) \times 10^{-4}$					
Cycloekosyl-p-toluolsulfonat	50,0	$(3,57 \pm 0,08) \times 10^{-6}$	1,9	27,3	12,98	26,6	-1,3
	75,0	$(7,52 \pm 0,10) \times 10^{-5}$					

Wie besonders von *H. C. Brown*³⁾ hervorgehoben wurde, verschwindet ein Teil der Spannung (von *H. C. Brown* „I-strain“ genannt) beim Übergang eines tetrahedralen in ein koordinativ dreiwertiges oder fünfwertiges Ringglied. Reaktionen wie die Solvolysen

¹⁾ Extrapoliert aus den Werten bei anderen Temperaturen.

²⁾ *S. Winstein, E. Grunwald, R. E. Buckles & C. Hanson, J. Amer. chem. Soc.* **70**, 817 (1948).

³⁾ Vgl. *H. C. Brown & M. Borkowski, J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1894 (1952).

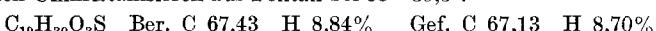
der Cyclanyl-p-toluolsulfonate mittlerer Ringgrösse erhalten dadurch eine sterische Beschleunigung (steric acceleration).

Es stellt sich noch die Frage, ob die bedeutende Vergrösserung der Solvolysegeschwindigkeit bei Cyclanyl-p-toluolsulfonaten mittlerer Ringgrösse ausschliesslich durch die Verminderung solcher intramolekularer, repulsiver Wechselwirkungen im Übergangszustand erklärt werden kann oder ob im Übergangszustand auch synartetische¹⁾ Wechselwirkungen von bindendem Charakter vorliegen. Da die vorliegenden kinetischen Messungen allein keine eindeutige Schlussfolgerung in bezug auf diese Frage erlauben, werden wir darüber im Zusammenhang mit der Diskussion der Untersuchungen, welche wir besonders in der Cyclodecan-Reihe zu ihrer Abklärung unternommen haben, später berichten.

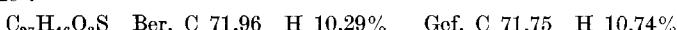
Der eine von uns (R. H.) dankt der *National Science Foundation* in Washington D.C. für ein post-doctoral fellowship, welches ihm die Ausführung der vorliegenden Untersuchungen ermöglichte.

Experimenteller Teil.

Präparatives. Zur Darstellung der p-Toluolsulfonate wurde eine Lösung des Cyclans in der zehnfachen Menge trockenen Pyridins unter Kühlung mit Eiswasser mit 1,5 Äquivalent p-Toluolsulfochlorid versetzt. Die gut durchgemischte Lösung liess man über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, zersetzte sie dann mit Eis und extrahierte dreimal mit Äther. Die Auszüge wurden mit Wasser, verd. Salzsäure, Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und zuletzt vorsichtig bei Zimmertemperatur im Vakuum eingedampft. Das Cycloheptyl-, Cyclooctyl- und das Cyclononyl-p-toluolsulfonat waren flüssig und wurden für kinetische Messungen ohne weitere Reinigung verwendet. Das Cyclodecyl-p-toluolsulfonat, Smp. 60°, und das Cycloundecyl-p-toluolsulfonat, Smp. 43–44°, liessen sich aus Pentan bei –80° umkristallisieren; sie waren jedoch so unbeständig, dass man sie nicht für die Analyse vorbereiten konnte. Das Cyclododecyl-p-toluolsulfonat schmolz nach Umkristallisieren aus Pentan bei 88–89,5°.



Cycloekosyl-p-toluolsulfonat zeigte nach Umkristallisieren aus Pentan den Smp. 28–29°.



Kinetische Messungen. Die Geschwindigkeit der Acetolyse wurde nach der Methode von *S. Winstein* und Mitarb. bestimmt. Die gewogenen Mengen der p-Toluolsulfonate wurden in reiner, wasserfreier Essigsäure gelöst, die nach Titration mit *Karl Fischer* Reagens weniger als 0,1% Wasser enthielt. Die etwa 0,03-m. Lösungen liess man bei 25° in Messkölbchen und bei höheren Temperaturen in zugeschmolzenen Ampullen im Thermostaten stehen, dessen Temperatur auf $\pm 0,1^\circ$ konstant gehalten wurde. Nach geeigneten Zeitabschnitten wurden von den rasch auf Zimmertemperatur abgekühlten Reaktionsgemischen aliquote Teile von 5 cm³ mit einer etwa 0,3-m. Standard-Lösung von Natriumacetat in trockener Essigsäure und mit 7 Tropfen einer gesättigten Lösung von Bromphenolblau in trockenem Eisessig als Indikator titriert. Beim Endpunkt änderte sich die Farbe des Indikators von Blassgelb zu intensivem Gelb.

Die Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

¹⁾ Vgl. *C. K. Ingold*, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1953, S. 511 ff.

Zusammenfassung.

Die Solvolysegeschwindigkeiten der Cyclanyl-p-toluolsulfonate mit 7–12 und 20 Ringgliedern wurden in trockener Essigsäure bei zwei Temperaturen gemessen. Der Einfluss der Ringgrösse auf die Solvolysegeschwindigkeit, die bei Cyclodecyl-p-toluolsulfonat am grössten ist, muss hauptsächlich auf die Änderung der Aktivierungsenthalpie zurückgeführt werden.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

186. Über einige Untersuchungen an Absorptionskolonnen.

1. Mitteilung

von A. Guyer, A. Guyer jr. und F. Müller.

(27. VIII. 55.)

1. Einleitung.

Die Bestimmung der zur Berechnung von Absorptionskolonnen benötigten Grössen, den Stoffübergangszahlen oder HTU-Werten, erfolgt normalerweise aus den Ein- und Austrittskonzentrationen am Fuss, resp. Kopf einer Kolonne. Die Berechnung dieser Grössen, unter Zugrundelegung des 2-Filmmodells von *Whitman*¹⁾, hat eine homogene Arbeitsweise der ganzen Kolonne zur Voraussetzung.

Abweichungen von der homogenen Arbeitsweise, wie z. B. Eintrittseffekte usw., lassen sich durch Vergleich von Berechnung und Messung von Kolonnencharakteristiken, wie Flüssigkeitskonzentration des absorbierten Gases als Funktion der Kolonnenhöhe, bestimmen. Die vorliegende Mitteilung soll den theoretischen Verlauf der Konzentration in einer *Raschig*-Ring-Kolonne und dessen experimentelle Überprüfung zeigen.

Nomenklatur:

N	Transportierte Stoffmenge	Mol/h
G	Trägergasstrom	Mol/h
L	Berieselungsstrom	Mol/h
p	Partialdruck	atm
P	Gesamtdruck	atm
Y	Gaskonzentration	Mol/Mol
X	Flüssigkeitskonzentration	Mol/Mol
F	Austauschfläche	m ²
S	Kolonnenquerschnitt	m ²
a	spez. Füllkörperoberfläche	m ² /m ³

¹⁾ G. Whitman, Chemistry and Met. 29, 4 (1923).