

Tabelle 4 illustriert die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und der Sauerstoffkonzentration, die, wie bereits bemerkt, auch durch die Versuche *Plotnikows* erwiesen ist.

Man erkennt, daß sich aus dem entwickelten Mechanismus eine Kinetik ableitet, die sich den experimentellen Befunden sehr befriedigend anschließt: Autokatalyse durch das Oxydationsprodukt, ihre Form, die Art der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den reagierenden Komponenten Sauerstoff, Jodion, Wasserstoffion, mithin das Gesamtbild des Reaktionsablaufes in seiner immerhin eigenartigen Gestaltung, wird durch den aufgestellten Mechanismus geklärt.

Zusammenfassung.

Oxydation von Jodwasserstoffsäure durch Sauerstoff zeigt nach doppelter Richtung Besonderheiten: die Oxydationsgeschwindigkeit wächst, entgegen den meisten Oxydationen mittels Sauerstoffs, mit steigender Acidität, und sie wird durch das Oxydationsprodukt Jod, also autokatalytisch beschleunigt. Es wird ein Mechanismus entworfen, der in der ihm entstammenden Kinetik beiden Eigentümlichkeiten gerecht wird. Der Mechanismus führt über Parallelwege, auf denen einerseits Jodion zu Jodatom, andererseits Jodatom zu Jodkation oxydiert wird. Vorliegende experimentelle Ergebnisse fügen sich der gewonnenen Kinetik befriedigend ein.

Über die Kondensation von Mesitylen und Chloral¹.

(Kurze Mitteilung.)

Von

R. Riemschneider².

Aus dem Chemischen Institut der Freien Universität Berlin-Dahlem.

(Eingelangt am 18. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

Aus den bei der Umsetzung von Mesitylen (I) und Chloral (II) unter den Bedingungen der *Baeyer*-Kondensation erhaltenen Reaktionsprodukten läßt sich leicht eine Verbindung der Summenformel $C_{20}H_{23}O_3Cl_3S$ vom Schmp. 140° (III) abtrennen³. In keinem Falle führte die Kondensation⁴ von I und II zum β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[2,4,6-

¹ VI. Mitt. der Reihe „Kondensationen mit halogenierten Aldehyden“. — V. Mitt.: Z. Naturforschg. 7 b, 277 (1952).

² *Anschrift des Verfassers*: Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³ R. Riemschneider, Mh. Chem. 82, 1008 (1951). Die Vorschrift zur Herstellung von III ist bereits in jener Arbeit gegeben worden (Vers. 2).

⁴ Mittels $H_2SO_4 + CH_3COOH$, H_2SO_4 , $H_2SO_4 + SO_3$, $AlCl_3$, BF_3 u. a.

trimethyl-phenyl]-äthan (IV). Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Betrachtungen an *Stuartschen* Kalottenmodellen von IV und anderen in 2,2',6,6'-Stellung substituierten β,β,β -Trichlor- α,α -diphenyl-äthan(V)-Derivaten. Die IV-Molekel läßt sich nur mit *einer* Stellung der beiden Ringebenen zueinander und zur $\text{CH} \cdot \text{CCl}_3$ -Brücke verwirklichen, wobei die Valenzwinkel bereits deformiert sind. Das Ineinandergreifen der CH_3 -Gruppen bedingt so hohe Energieschwellen, daß die Bildung von IV unter den Bedingungen einer *Baeyer*-Kondensation nicht erfolgt. Entsprechendes gilt auch für andere in 2,2',6,6'-Stellung substituierte V-Verbindungen. Es sei hier erwähnt, daß die in der Literatur beschriebenen β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[4-alkoxy-2,3,5,6-tetranitro-phenyl]-äthane (VI) durch *Stuart*-Modelle überhaupt nicht dargestellt werden können⁵.

Das in Ausweichreaktion aus I und II entstandene Kondensationsprodukt III konnte als Mesitylensulfonsäure-(β,β,β -trichlor- α -[2,4,6-trimethyl-phenyl])-äthylester (VII) identifiziert werden: Im Einklang mit der Identität von III und VII steht außer der Elementaranalyse und dem negativen Verlauf der Acetylierung von III die Tatsache, daß die Ausbeute an III nur 10% beträgt³ (neben Mesitylensulfonsäure); die Bildung des β,β,β -Trichlor- α -[2,4,6-trimethyl-phenyl]-äthanols (VIII) wird durch die o-ständigen CH_3 -Gruppen erschwert. — III zeichnet sich gemäß der Anwesenheit und der Zahl der o-ständigen CH_3 -Gruppen durch beträchtliche Alkalistabilität aus: Bei 4stündigem Erhitzen mit 1,7%iger Äthylalkohol. KOH wird III nicht angegriffen; 2,5%ige Lauge führt unter den genannten Bedingungen zur Spaltung. In dem dabei erhaltenen Reaktionsprodukt konnte die Mesitylensulfonsäure-Komponente durch Überführung ins Mesitylensulfonsäureamid vom Schmp. 143° (IX) nachgewiesen werden $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{SO}_3\text{K} \xrightarrow{(\text{PCl}_5)} (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Cl} \xrightarrow{(\text{NH}_3)} \text{IX}]$ ⁶. — Das aus Mesityl-Lithium und II synthetisierte Karbinol VIII vom Sdp. 118 bis 122° bei 0,08 mm reagierte mit Mesitylsulfochlorid in Alkali unter Bildung von III (= VII). Der Mischschmp. mit dem aus I und II hergestellten III lag bei 139°.

Untersuchungen über das Verhalten von I gegenüber Dichloracetaldehyd (X) sowie die Umsetzung von 3,5-Dimethyl-1-R- und 1,3,5-Tri-R-benzolen mit II und X sind im Gange.

Verfasser dankt Herrn *A. Kramer* für seine Mitarbeit bei den Synthesversuchen. Vorliegende Arbeit wurde mit den Mitteln der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* durchgeführt.

⁵ Die Existenz von VI konnten wir inzwischen experimentell widerlegen.

⁶ Die Abbauprobversuche hat Herr Dipl.-Chem. *E. Wilhelmi* durchgeführt.