

### 43. Arthur Michael: Zur Theorie der Esterifikation organischer Carbonsäuren.

[Erste Mitteilung über die Natur der »sterischen Hinderung.«]

(Eingeg. am 7. Dezember 1908.)

Die Esterifizierung aromatischer Carbonsäuren ist Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen. Von ihnen bediente sich die weit-aus größte Anzahl — im Anschluß an die Arbeiten von Victor Meyer und seinen Schülern<sup>1)</sup> — der Esterifizierung mittels Alkohol, der Salzsäure als Katalysator enthielt. Namentlich liegt diese Methode den wesentlichen Theorien über die Ursache des Einflusses, den Substituenten auf die Veresterung aromatischer Säuren ausüben, zugrunde. Es waren auch die Resultate dieser Methode, aus denen zur Interpretation des Esterifizierungsgesetzes von Meyer der Schluß gezogen wurde, daß *o*-Substituenten, infolge ihrer Raumerfüllung oder ihrer Schwere, mechanisch das Zustandekommen der Reaktion verzögern oder verhindern könnten. Bei einbasischen Fettsäuren erhielten, mittels der katalytischen Methode, Sudborough und Lloyd<sup>2)</sup> Resultate, die denen Meyers entsprechen, insofern als jeder Substituent in der Essigsäure die Veresterungsgeschwindigkeit verzögert, und zwar um so mehr, je größer das Gewicht der betreffenden Gruppe oder des Atoms ist: Methyl wirkt weniger als die Halogene, und unter diesen wirkt Jod am stärksten, Chlor am schwächsten. Menschutkin<sup>3)</sup> fand, daß ohne Anwendung eines Katalysators bei Essigsäure jeder Ersatz von Wasserstoff durch Methyl die Geschwindigkeit gleichfalls verzögerte; Lichty<sup>4)</sup>, daß sie durch Chlor dagegen bedeutend beschleunigt wird, d. h., daß Chlor eine Wirkung ausübt, die der bei Anwesenheit von Salzsäure gerade entgegengesetzt ist. Berücksichtigen wir nun, daß Salzsäure die Esterifizierungsgeschwindigkeit um das 100- und mehrfache vergrößert, und daß sie die Verhältnisse dabei umkehren kann<sup>5)</sup>, so erscheint es unzweifelhaft, daß der die Geschwindigkeit bestimmende Faktor in

<sup>1)</sup> Diese Berichte **27**, 510, 580 [1894]; **28**, 1256 [1895]; **29**, 830 [1896].

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc., **75**, 467.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. N. F. **25**, 193.

<sup>4)</sup> Amer. Chem. Journ. **17**, 29; **18**, 599.

<sup>5)</sup> Vgl. Goldschmidt, diese Berichte **28**, 3218 [1895]; Kistiakowski, Zeitschr. für phys. Chem. **22**, 250; Sudborough und Lloyd, Journ. Chem. Soc. **75**, 481. Da Werner (Lehrb. der Stereochemie, 377) im Kapitel über »sterische Hinderung bei der Veresterung von Carbonsäuren« diese Umkehrung nicht berücksichtigt hat, so sind die dort in betreff der chemischen resp. sterischen Wirkung eines Substituenten gezogenen Schlüsse nicht aufrecht zu erhalten.

der katalytischen Methode das Affinitätsverhältnis zwischen Katalysator und Säure ist, und da hierdurch eine weit schneller verlaufende Reaktion, als ohne Katalysator, bedingt wird, so kann augenscheinlich der Einfluß, den die Konstitution der Säure auf die Reaktion zwischen Katalysator und Säure ausübt, denjenigen völlig verdecken, welchen sie auf die Reaktion zwischen Alkohol und Säure hat. Eine Erklärung der Resultate der katalytischen Methode wird sich daher in erster Linie mit dem Einfluß der Substituenten auf die Affinität zwischen Katalysator und Säure zu befassen haben, und der einzige Weg, der ihren Einfluß auf den eigentlichen Veresterungsvorgang, d. h. auf die Reaktion zwischen Säure und Alkohol, klarzulegen vermag, ist der direkte.

Nach den jetzigen Ansichten über die Wirkung von Halogenwasserstoff als Katalysator muß er bei der Esterifizierung sich entweder mit dem Alkohol oder mit der zu veresternden Säure zu einer Zwischenverbindung vereinigen, und H. Goldschmidt<sup>1)</sup> glaubt durch physikalisch-chemische Untersuchungen Belege für die Annahme gefunden zu haben, daß sich dieser Vorgang zwischen Katalysator und Alkohol vollzieht. Dieser Forscher scheint übersehen zu haben, daß diese Ansicht, die offenbar von vornherein durch den chemischen Charakter der betreffenden Körper wahrscheinlich war, durch die Isolierung von solchen Zwischenstufen, d. h. von »Kekulé'schen Doppelmolekülen«<sup>2)</sup>, aus Halogenwasserstoff und Carbinolen schon eine direkte experimentelle Stütze gefunden hat<sup>3)</sup>, während für die Existenz solcher Verbindungen aus Halogenwasserstoff und organischen Säuren keine Versuchsergebnisse vorliegen.<sup>4)</sup> Man wird also bei der katalytischen Esterifizierung

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 711 [1906]; Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 728. Der Annahme Goldschmidts, daß das wirksame Agens bei der katalytischen Esterifizierung ein aus Wasserstoffion und Alkohol bestehendes, komplexes Ion ist, stehen große Schwierigkeiten entgegen, die man erkennt, sobald man die Erscheinungen bei der Veresterung nach der direkten und indirekten Methode im Detail nach einer solchen Auffassung verfolgen will. So z. B. ist es schwer verständlich, daß nach der direkten Methode Trichloroessigsäure eine weit größere Esterifizierungsgeschwindigkeit als Essigsäure selbst zeigt, während Zusatz von Salzsäure als Katalysator die Geschwindigkeitsverhältnisse derart ändert, daß sie bei letzterer Säure nun die weitaus größte ist.

<sup>2)</sup> Kekulé, Ann. d. Chem. **106**, 141; Michael, diese Berichte **34**, 4028 [1901]; **39**, 2139, 2570 [1906]; **41**, 2907 [1908].

<sup>3)</sup> Archibald und McIntosh, Journ. Chem. Soc. **85**, 919.

<sup>4)</sup> Nach den interessanten Versuchen von Walker, McIntosh und Archibald (Journ. Chem. Soc. **85**, 1100) stellen Lösungen von Ameisen-, Essig- und Propionsäure in flüssiger Salzsäure gute Leiter dar, während eine solche

anzunehmen haben, daß zunächst solche, aus Katalysator und Alkohol bestehenden »Doppel­moleküle« entstehen, und, da in einem solchen die negative Energie eines Halogenwasserstoffs die positive eines Carbinols weit übertrifft, so muß es nicht nur energiereicher als das Carbinol­molekül für sich sein, sondern es muß in seinem chemischen Charakter dem Halogenwasserstoff näher stehen als dem Carbinol. Infolge der darin angehäuften größeren Energie sind solche »Doppel­moleküle« reaktionsfähiger als das Alkoholmolekül für sich und vermögen deshalb den Zustand der maximalen Entropie des Säure-Alkohol-Systems, d. h. die Bildung von Ester und Wasser, schneller herbeizuführen. Wegen des negativen Charakters des »Doppel­moleküls« ist eine Addition an das Carbonyl der Säure nicht anzunehmen, sondern die Säure vereinigt sich mit diesem zu einem noch größeren »Doppel­molekül«, welches direkt in Ester, Wasser und Halogenwasserstoff zerfällt.

Auch bei der direkten Veresterung wird man anzunehmen haben, daß die primäre Stufe der Reaktion ein »Doppel­molekül« sei; der weitere Vorgang besteht in einer Umordnung der Affinitätskräfte und einer Verschiebung der Atome, wobei in Übereinstimmung mit der Erklärung von Henry<sup>1)</sup>, durch Addition des Alkohols an das Carbonyl der Säure, das Derivat einer Orthosäure entsteht, welches dann — bedingt durch die damit verbundene bessere Neutralisation der Atome — in Ester und Wasser zerfällt. Von diesem Standpunkt aus erklärt sich die Wirkung der Substituenten bei Fettsäuren in folgender Weise: Der stufenweise Ersatz von Wasserstoff der Essigsäure durch Alkyl bedingt einen steten Abfall der freien, chemischen Energie<sup>2)</sup> in der Car-

von Trichloressigsäure ein Nichtleiter ist. Daß man aber aus diesen Tatsachen nicht auf die Entstehung von lockeren Verbindungen aus Salzsäure und den drei erstgenannten Säuren schließen darf, um durch die Annahme ihrer Bildung die katalytische Wirkung der Salzsäure zu erklären, ergibt sich aus dem weiteren Befund, daß sie in einer Lösung von Bromwasserstoff, welcher ebenfalls als starker Katalysator wirkt, nichtleitende Lösungen bilden. Aus einer Anzahl organischer Säuren und konzentrierter Schwefelsäure konnten Hoogewerff und van Dorp (Rec. d. trav. chim. **18**, 211; **21**, 347) allerdings solche lockeren »Doppel­moleküle« darstellen; indessen zeigte es sich, daß sie mit Säuren wie *m*- und *p*-Chlorbenzoesäure nicht entstehen, die sich bei Anwendung von Schwefelsäure als Katalysator leicht verestern lassen. Die Annahme, es bilden sich zunächst solche Additionsprodukte bei der indirekten Esterifizierung, ist daher nicht zulässig, wie auch die Möglichkeit ihrer Entstehung bei Gegenwart von Alkohol sehr fraglich ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **10**, 2041 [1877]. Vergl. auch Wegscheider, Monatsh. f. Chem. **16**, 137; **18**, 629; Angelis, diese Berichte **29**, Ref. 591 [1896]; Michael u. Murphy, Ann. d. Chem. **363**, 95.

<sup>2)</sup> Vergl. Michael, Journ. f. prakt. Chem. N. F. **68**, 487; Ann. d. Chem. **363**, 21.

boxylgruppe, zum größten Teil infolge der direkten, durch den Raum hindurch stattfindenden Neutralisation derselben durch die Wasserstoffatome der Alkylgruppen, und vermindert damit schrittweise nicht nur die Fähigkeit zur Doppelmolekül-Bildung, sondern auch die Leichtigkeit der weiteren Phasen der Reaktion, was sich in der Abnahme der Esterifikationsgeschwindigkeit kundgibt. Gerade das Umgekehrte wird erreicht bei der Substitution von Wasserstoff der Essigsäure durch Chlor, die schrittweise den Energiegehalt der Carboxylgruppe steigert; indem nun dadurch die Affinität zum Alkohol zunimmt, wird Doppelmolekül-Bildung und Addition an Carbonyl und damit Esterifizierung beschleunigt. Bei der katalytischen Methode muß eine so große Verstärkung des negativen Charakters der Säure eine Verminderung ihrer Neigung zu einer Vereinigung mit dem Chlorwasserstoff-Alkohol-Doppelmolekül bewirken — worauf die katalytische Wirkung der Mineralsäure basiert — und damit die Geschwindigkeit der Esterbildung herabsetzen.

Was den Einfluß der Substitution von Wasserstoff durch Alkyl bei der katalytischen Methode anlangt, so nimmt zwar der negative Charakter der Säure ab, zugleich aber auch die wirksame Energie in der Carboxylgruppe, d. h. die beiden Faktoren, welche die Geschwindigkeit der Einwirkung der Säure auf das Salzsäure-Alkohol-Doppelmolekül bedingen, wirken einander entgegen. Es muß daher bei einer bestimmten Säure ein solches Verhältnis vorliegen, daß Ersatz von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff durch Methyl eine Abnahme der Esterifizierungsgeschwindigkeit zur Folge hat. Wie aus Spalte B in der folgenden Zusammenstellung, die zugleich die Wirkung des Chlors anzeigt, ersichtlich ist, liegt diese Verbindung in der Ameisensäure vor.

	direkt <sup>1)</sup> A	katalytisch <sup>2)</sup> B
Ameisensäure . . . . .	100.0	1124
Essigsäure . . . . .	71.9	104
Chloressigsäure . . . . .	102.8 <sup>3)</sup>	78.8 <sup>5)</sup>
Dichloressigsäure . . . . .	253.1 <sup>4)</sup>	2.1 <sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Menshutkin, Journ. f. prakt. Chem. N. F. **25**, 194, 197.

<sup>2)</sup> Sudborough und Lloyd, Journ. Chem. Soc. **75**, 481; Sudborough und Gittens, loc. cit. **93**, 211. Die Zahlen stellen relative Geschwindigkeiten dar, und sind mit denen in Spalte A nicht vergleichbar.

<sup>3)</sup> Das wirkliche Verhältnis von Chloressigsäure zu Essigsäure muß bedeutend größer sein, da die Geschwindigkeit ersterer bei 80° (Lichty, Amer. Chem. Journ. **17**, 29) und letzterer bei 154° (Menschutkin, diese Berichte **11**, 1508 [1878]) bestimmt wurde.

<sup>4)</sup> Lichty, Amer. Chem. Journ. **18**, 599.

<sup>5)</sup> Berechnet aus den von Sudborough und Lloyd (Journ. Chem. Soc. **75**, 480) ermittelten Beziehungen von diesen Säuren zu Essigsäure.

	direkt	katalytisch
	A	B
Propionsäure . . . . .	66.7	91.9
Buttersäure (normal) . .	53.9	50.0
» (tertiär) . . . . .	11.8	2.6 <sup>1)</sup>
Valeriansäure (normal) .	—	53.5
Capronsäure (normal) . .	53.6	54.6
Caprylsäure » . . . . .	50.0	54.7

Sehr augenfällig tritt der chemische Einfluß der Substituenten in den für die Säuren der Fettreihe erhaltenen Resultaten Menschutkins, sowie Sudborough und Lloyds zutage, und in dem großen Parallelismus, der zwischen diesen und denjenigen der alkylsubstituierten Benzoesäuren und ihren Homologen besteht. Wie aus der obigen Tabelle ersichtlich ist, findet nach den beiden Methoden beim Übergang von Ameisen- zu Essigsäure ein großer Abfall der Geschwindigkeit statt; ein kleiner von Essig- zu Propionsäure, aber ein relativ bedeutender von dieser zu Buttersäure, während von hier an die Verlängerung der Kohlenstoffkette zu Caprylsäure kaum mehr von Einfluß ist. Der Ersatz von Wasserstoff durch Methyl in der Ameisensäure bewirkt einen bedeutenden Verlust der Carboxylgruppe an freier chemischer Energie, da das Methyl direkt an diese Gruppe gebunden wird. Während der Übergang zu Propionsäure nur einen verhältnismäßig geringen Einfluß ausübt, da die Wirkung der drei in der wenig wichtigen 4-Stellung<sup>2)</sup> eingeführten Wasserstoffe durch die des in der einflußreichen 3-Stellung befindlichen neuen Kohlenstoffs größtenteils ausgeglichen wird, bringt der Ersatz von einem der Methylwasserstoffe der Propionsäure drei Wasserstoffe in die wichtige 5-Stellung, während in diesem Falle der Kohlenstoff in die relativ unwichtige 4-Stellung tritt; dort hat er, wie zu erwarten war, eine bedeutende Verminderung, fast ein Drittel des Wertes für die direkte, fast die Hälfte für die indirekte Methode, zur Folge. Valeriansäure entsteht aus Buttersäure durch Zutritt dreier Wasserstoffatome in 6-Stellung und Ersetzung eines Wasserstoffs in der noch wichtigeren 5-Stellung durch das negative Kohlenstoffatom, wodurch wieder eine annähernde Ausglei- chung der Einflüsse stattfindet; die weitere Verlängerung der Kette zeigt ebenfalls nur noch sehr geringen Einfluß, da die Änderungen im Molekül an Stellungen stattfinden, die räumlich zu weit von der Carboxylgruppe entfernt und daher ohne wesentlichen Einfluß sind.

<sup>1)</sup> Vergl. Fußnote 5 auf S. 313.

<sup>2)</sup> Vergl. Michael, Journ. für prakt. Chem. N. F. **60**, 322; diese Berichte **39**, 2139 [1906].

Analoge Erscheinungen finden wir in der Reihe der *o*-substituierten aromatischen Säuren wieder. Übergänge, die denen von Ameisen- zu Essig- und Propionsäure entsprechen, sind hier konstitutiv ausgeschlossen, da das erste substituierbare Wasserstoffatom sich in der 4-Stellung zur Carboxylgruppe befindet; auch der Parallelismus zwischen Propion- : Buttersäure und Benzoe- : *o*-Toluylsäure kann nur ein teilweiser sein, da die beiden letzteren Säuren als den tertiären nahestehend betrachtet werden müssen; durch die Substitution in *o*-Stellung verschwindet das einzige an jenes Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatom, während in dem entsprechenden Fettderivat noch zwei Wasserstoffe übrig bleiben und daher noch eine Wirkung ausüben. Es zeigt sich aber die Wichtigkeit der 5-Stellung zur Carboxylgruppe, indem die Esterifikationsgeschwindigkeit der *o*-Toluylsäure nach der indirekten<sup>1)</sup> und der direkten<sup>2)</sup> Methode nur die Hälfte von der der Benzoesäure ist; Verlängerung der Alkylkette zeigt hier denselben geringen Einfluß<sup>3)</sup>, der in der Fettsäurereihe auftritt und oben erklärt worden ist.

Ganz besonders bedarf die Erscheinung, daß di-*o*-substituierte Phenylameisensäuren schwierig, die entsprechenden substituierten Essigsäuren dagegen leicht Ester liefern, einer anderen Interpretation als ihr von Meyer und Sudborough<sup>4)</sup> gegeben worden ist. Diese Forscher glauben die Ursache der sprungweisen Änderung darin suchen zu müssen, daß durch Einschleichen von Methylgruppen zwischen Phenyl und Carboxyl das letztere aus dem mechanisch hindernden Bereich der *o*-Substitution entfernt wird, und sie erblicken in dieser Unterscheidung zwischen dem Verhalten der di-*o*-substituierten Phenylameisensäuren und der -essigsäuren eine Hauptstütze ihrer sterischen Hypothese. Es ist aber nicht diese, sondern der Übergang von einer tertiären zu einer primären Säure die wesentliche Ursache jener Erscheinung, da, aus den oben angeführten Gründen, in der Fettsäurereihe sowohl bei der direkten<sup>5)</sup> wie bei der indirekten<sup>6)</sup> Methode den ersteren eine sehr bedeutend geringere Esterifikationsgeschwindigkeit zukommt, und Meyer<sup>7)</sup> und Goldschmidt<sup>8)</sup> zeigten, daß dasselbe

<sup>1)</sup> Meyer und Kellas, Ztschr. für physikal. Chem. **24**, 226.

<sup>2)</sup> Vergl. die folgende Mitteilung.

<sup>3)</sup> Meyer, diese Berichte **28**, 1259 [1895].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **27**, 1587 [1894].

<sup>5)</sup> Menschutkin, Journ. für prakt. Chem. N. F. **25**, 193. Vergl. die obenstehende Tabelle.

<sup>6)</sup> Sudborough und Lloyd, Journ. Chem. Soc. **75**, 480. Vergl. die obenstehende Tabelle.

<sup>7)</sup> Diese Berichte **28**, 3198 [1895]. <sup>8)</sup> Diese Berichte **28**, 3224 [1895].

Verhältnis zwischen Phenylameisen- und Phenylelessigsäure auftritt, was bei der konstitutiven Ähnlichkeit der Benzoesäure mit einer tertiären und der von Phenylelessigsäure mit einer primären Fettsäure durchaus zu erwarten war. Als weitere Bestätigung der sterischen Erklärung glaubte Meyer<sup>1)</sup> speziell hervorheben zu müssen, daß eine Substitution der Phenylelessigsäure in der *o*-Stellung durch Alkyl die Geschwindigkeit der Esterbildung nur wenig ändere, und daß es auch ohne Einfluß sei, wenn man noch weitere Methylgruppen zwischen Phenyl und Carboxyl einschiebe. Das erstere ist aber durchaus zu erwarten, da *o*-Substitution in diesem Falle dem Übergang von Butter- zu Valeriansäure entspricht, bei dem ebenfalls, aus den schon angegebenen Gründen, keine wesentliche Änderung auftritt; was aber die Verlängerung der Seitenkette in der Phenylelessigsäure anbelangt, so befinden wir uns stets innerhalb der primären Säuren, und eine sprunghafte Änderung, wie von Phenylameisen- zu Phenylelessigsäure tritt daher ebenso wenig auf, wie beim Übergang von Valeriansäure zu den normalen, homologen Säuren<sup>2)</sup>. Die Tatsache, die am meisten beweist, daß die Erschwerung, bzw. Verhinderung bei di-*o*-substituierten Säuren lediglich auf der Größe, nicht aber auf der chemischen Natur der Radikale beruhe<sup>3)</sup>, glaubte Meyer<sup>4)</sup> im Verhalten der *o,o*-Fluornitrobenzoesäure (katalyt. Veresterung) zu sehen. Da das Fluor einerseits »stark negativ«<sup>4)</sup> ist und andererseits ein kleines Atomgewicht besitzt, so wäre zu erwarten, daß es, wenn die Negativität und nicht das Atomgewicht des Elements die Ursache der betr. Erscheinung wäre, sich in seiner Wirkung den übrigen Halogenen anschließen würde; d. h. die Fluornitrobenzoesäure sollte sich nicht oder sehr schwierig verestern lassen. Nach der Untersuchung von van Loon und Meyer<sup>5)</sup> stellte sich aber heraus, daß, obwohl in der Kälte nur 2% Ester entstehen, in der Siedehitze bis zu 67% esterifiziert werden; d. h. die fluoridierte Säure unterscheidet sich von den entsprechenden chlor-, brom- und jodhaltigen Säuren<sup>6)</sup>, und das Fluor schließt sich in der Wirkung den kleineren Radikalen (Methyl und Hydroxyl) an. Hier liegt eine Verwechslung zwischen Reaktivität und Negativität vor; denn obwohl freies Fluor in seinem Verhalten gegen Wasserstoff und Metalle als das reaktivste Glied der Halogengruppe auftritt, zeigen doch die dabei gebildeten Verbindungen Eigenschaften, die in vielen Beziehungen den der entsprechenden Chlor-, Brom- und Jod-Derivate fernstehen und den entsprechenden Sauerstoff-Derivaten ähnlich sind. Z. B. ist

<sup>1)</sup> Diese Berichte **27**, 1584 [1894]; **28**, 1259 [1895].

<sup>2)</sup> Vergl. die obenstehende Tabelle.

<sup>3)</sup> Meyer diese Berichte **29**, 840 [1896].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **28**, 3197 [1895].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **29**, 839 [1896].

<sup>6)</sup> loc. cit. 842.

das Verhältnis der Acidität des Fluorwasserstoffs zu der der übrigen Halogenwasserstoffe ungefähr 1 : 20, und die chemischen Eigenschaften der Fluoride weichen von denen der anderen Haloide bedeutend ab: sie liegen zwischen diesen und den Oxyden. Die Annahme Meyers, daß Fluor als negatives Element den übrigen Halogenen ganz zur Seite steht, ist unbegründet, und, statt in den von van Loon und Meyer erhaltenen Resultaten eine Stütze der Ansicht über den Einfluß der Raumerfüllung zu sehen, erklärt man sie besser durch die Auffassung, daß Fluor in seinem chemischen Charakter zwischen Sauerstoff und den übrigen Halogenen steht<sup>1)</sup>.

#### 44. Arthur Michael und K. J. Oechslin: Über den Einfluß der Substituenten aromatischer Carbonsäuren auf ihre Esterifikation.

(Zweite Mitteilung über die Natur der »sterischen Hinderung«.)

(Eingegangen am 7. Dezember 1908.)

Der Zweck dieser Arbeit war es, durch Untersuchung der Esterifizierungsgeschwindigkeit einer großen Anzahl aromatischer Säuren von verschiedener Natur und Stellung der Substituenten festzustellen, ob die theoretischen Schlußfolgerungen, die für die aromatischen Säuren aus der katalytischen Methode gezogen worden sind, sich bei der direkten Methode bewahrheiten, oder ob eine ähnliche Umkehrung der Einflußverhältnisse auftritt, wie sie für die substituierten Fett-

<sup>1)</sup> Eine ähnliche Sonderstellung im periodischen System nimmt auch Sauerstoff ein, welcher sich als ein entschieden weniger negatives Element als Schwefel, Selen und Tellur zeigt. Die Reaktivität eines Elements ist nicht nur vom Betrag der freien chemischen Energie im Molekül, sondern von deren Affinitätsverhältnissen zu der des angreifenden Reagens abhängig, trotzdem z. B. Fluor sowie Sauerstoff beide an wirksamer chemischer Energie reiche Elemente sind, zeigen sich ihre chemischen Kräfte völlig indifferent gegen einander (vergl. Michael, Ann. d. Chem. 363, 21). Nimmt man an, daß im Fluor der Betrag an freier chemischer Energie bedeutend größer als im Chlormolekül ist, so erklärt sich die Erscheinung, daß es reaktiver ist als letzteres Element gegen Wasserstoff und Metalle, trotzdem aus den Eigenschaften der entstehenden Verbindungen hervorgeht, daß im Chlor ein viel stärker negatives Element vorliegt.