

146. Carl Hell u. Fr. Urech: Ueber Substitutionsgeschwindigkeit des Broms in der Fettsäurereihe.

(Eingegangen am 27. Februar 1880.)

Dass zum Vollzug einer chemischen Reaktion eine gewisse, messbare Zeit in Anspruch genommen wird, dass analoge Reaktionen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen sich verschieden rasch vollziehen, ist eine schon längst bekannte Thatsache ¹⁾. Merkwürdigerweise hat man jedoch erst in neuerer Zeit angefangen, derartigen Beobachtungen eine grössere Beachtung zu schenken und die sogenannte „Geschwindigkeit“ einer chemischen Reaktion, d. h. die Beziehung zwischen Zeit und Umsetzungsprodukt, deren Bedeutung für die Erklärung chemischer Vorgänge nicht unterschätzt werden darf, in genauer bestimmten Zahlenwerthen auszudrücken.

Ausser den Abhandlungen von Williamson ²⁾, Hurter ³⁾, van't Hoff ⁴⁾, Guldberg u. Waage ⁵⁾, Potilitzin ⁶⁾, welche über Geschwindigkeit der chemischen Reaktion nur theoretisirten, und den Untersuchungen von Harcourt u. Esson ⁷⁾, Lemoine ⁸⁾, Naumann ⁹⁾, Gladstone ¹⁰⁾, P. Muir ¹¹⁾, Bogusky u. Kajander ¹²⁾, Hood ¹³⁾ u. A., welche theils nebenbei auf Reaktionsgeschwindigkeit bezügliche experimentelle Werthe angeben, theils eigens Versuche zur Bestimmung derselben anstellen, sind es namentlich die grösseren Arbeiten von Berthelot ¹⁴⁾ u. Péan St. Gilles ¹⁵⁾ und Menschutkin ¹⁶⁾ über Esterification von Säuren und Alkoholen, welche das Interesse für derartige Bestimmungen erweckt und zu Untersuchungen auf ähnlichen Gebieten angeregt haben. Leider giebt es

¹⁾ Schon Wenzel versuchte die Grösse der Verwandtschaft verschiedener Körper zu einem gemeinschaftlichen Auflösungsmittel aus dem mehr oder weniger raschen Verlauf der Auflösung zu ermitteln. C. F. Wenzel, Lehre von der Verwandtschaft der Körper. Dresden 1782. S. 28 u. ff. Ferner hat namentlich Berthollet in seiner „Statique chimique“ Bd. I, S. 409 der „Propagation de l'action chimique“ ein besonderes Kapitel gewidmet.

²⁾ Roy. Soc. Proc. 16, 72.

³⁾ Chem. News 22, 193.

⁴⁾ Diese Berichte X, 669.

⁵⁾ J. pr. Chem. (2) 19, 69.

⁶⁾ Diese Berichte XII, 2370.

⁷⁾ J. chem. Soc. (2) 5, 460.

⁸⁾ Ann. chim. phys. (6) 12, 145.

⁹⁾ Diese Berichte VII, 1573 und Ann. Chem. Pharm. 160, 1.

¹⁰⁾ J. chem. Soc. (2) 9, 54.

¹¹⁾ Chem. News 36, 229; J. chem. Soc. 33, 25.

¹²⁾ Diese Berichte IX, 1646 u. 1809.

¹³⁾ Phil. Mag. 6, 371.

¹⁴⁾ Essai de mécanique chimique Bd. II, 13, 58, 92 und Ann. chim. phys. (3) 66, 110.

¹⁵⁾ Ann. chim. phys. (3) 65, 385; 66, 5; 68, 225.

¹⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 334.

verhältnissmässig nicht sehr viele Reactionen, welche genügend langsam und einfach verlaufen, um für solche Geschwindigkeitsbestimmungen geeignet zu erscheinen, und darf daher wohl jeder Versuch, unsere Kenntniss in dieser Hinsicht zu erweitern, als ein zeitgemässer bezeichnet werden.

Die eigenthümlichen Resultate, welche eine genauere Untersuchung des Verlaufs der Bromirung auf Essigsäure ergeben hatte¹⁾, veranlasste uns die Einwirkung des Broms auch auf andere Fettsäuren genauer zu verfolgen, um so vielleicht zur Aufstellung eines allgemeinen Gesetzes zu gelangen.

Wir theilen in Folgendem die Resultate mit, welche wir bis jetzt bei der Essigsäure, Propionsäure, Normal- und Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Gährungsacpronsäure und Caprylsäure erhalten haben. Ueber die Art der Ausführung unserer Versuche mögen uns folgende, allgemeine Bemerkungen gestattet sein.

Säure und Brom wurden, wenn nicht anders angegeben, möglichst genau im Verhältniss ihrer Molekulargewichte gemischt. Die Zusammensetzung der Mischung wurde überdies durch eine Brombestimmung controlirt.

Von dem Brom-Säuregemisch wurden je ca. 1—2 g in eine grössere Anzahl (10—20, je nach der Zahl der für eine Versuchsreihe beabsichtigten Bestimmungen) kleiner, etwa 6—8 ccm fassender, starkwandiger Glasröhrchen eingeschmolzen, welche an der umgebogenen, capillaren Spitze in einem Wasserbad von constantem Niveau aufgehängt und ganz von dem siedenden Wasser umgeben waren. Durch genaues Wägen vor und nach der Füllung wurde der Inhalt jedes Röhrchens bis auf Milligramme genau festgestellt. Nach einem passenden Zeitintervall wurde immer eines dieser Gläschen herausgenommen, nach dem Abkühlen dessen Spitze unter einer Jodkaliumlösung abgedrückt, und das von dem nicht in Reaction getretenen Brom freigemachte Jod durch eine $\frac{1}{10}$ Normallösung von unterschwefligsaurem Natron titrimetrisch bestimmt. Diese Methode, aus der Menge des unverändert gebliebenen Broms den Gang der Reaction zu verfolgen, hat sich als durchaus zuverlässig und rasch ausführbar erwiesen. Sie ermöglichte eine Bestimmung mit gleichzeitiger Rechnung innerhalb 5 Minuten auszuführen, und dadurch das Zeitintervall zwischen zwei Analysen der Geschwindigkeit des Bromirungsvorgangs entsprechend zu wählen und somit unnöthigen Röhrchenverbrauch zu vermeiden, während das früher angewandte, methodische Verfahren, die gebildete Bromwasserstoffsäure durch Fällen mit Silbernitrat zu ermitteln, theils zu umständlich war, theils in Folge der verschieden leichten Zersetzbarkeit der gebromten Säuren durch Wasser und Silbernitrat eine

¹⁾ Hell u. Mühlhäuser, diese Berichte XII, 735.

Vergleichung der erhaltenen, analytischen Resultate unmöglich machte. Durch Vorversuche, sowie durch die colorischen Erscheinungen wurde festgestellt, ob die Reaktion bei der in Untersuchung gezogenen Säure erst nach einigen Tagen, wie bei der Essigsäure, oder schon in einigen Stunden, wie bei der Isobuttersäure und den höheren Homologen ihre Grenze erreicht und darnach das Zeitintervall zwischen der Herausnahme zweier Röhrchen geregelt.

Auf die Reindarstellung der verwendeten Säuren, sowie namentlich auch auf die des Broms wurde die grösste Sorgfalt verwendet. Da sich bei früheren Untersuchungen herausgestellt hatte, dass ein Gehalt an Bromwasserstoffsäure substitutionsbefördernd wirkt, so galt es vor allen Dingen von Anfang an die Gegenwart derselben auszuschliessen, was wir durch Schütteln des Broms mit Wasser, Destillation über chlorfreien Braunstein und schliesslich über concentrirte Schwefelsäure erreicht zu haben glauben.

Schliesslich dürfen wir nicht unterlassen, auf einige Fehlerquellen hinzuweisen, welche vorkommende Abweichungen erklären dürften, auf die Resultate im Ganzen aber kaum von nennenswerthem Einfluss sind. Erstens ist es immer schwierig, einen so leicht flüchtigen Körper wie das Brom ohne Verlust in eine grössere Anzahl von Gefässen einzufüllen. Wir haben zwar durch eine besonders zu diesem Zwecke construirte Pipette diesen Fehler möglichst einzuschränken versucht, ohne ihn jedoch ganz beseitigen zu können, und so ist es möglich, dass der Inhalt einzelner Röhrchen schon vor Beginn der Reaktion eine von der ursprünglichen Mischung etwas verschiedene Zusammensetzung erhalten hat. Dazu kommt noch, dass bei der Caprylsäure und wenn auch in geringerem Grade bei den zunächst unter ihr stehenden Säuren die Einwirkung des Broms auf dieselben schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt, wodurch die genaue analytische Ermittelung der ursprünglichen Zusammensetzung des Brom-Säuregemisches selbstverständlich zur Unmöglichkeit gemacht wird. Zweitens ist es bei dem Zuschmelzen der Röhrchen oft kaum zu vermeiden, dass nicht ein kleiner Theil des Inhalts auf höhere Temperatur erhitzt und zur Substitution veranlasst wurde, welche, einmal eingeleitet, auch bei dem übrigen Theil einen rascheren Verlauf nahm, als bei dem unverändert gebliebenen Inhalt der anderen Röhrchen. Es ist wahrscheinlich diesem letzteren Umstande wohl zuzuschreiben, dass in einzelnen, allerdings sehr wenigen Fällen der Inhalt des Röhrchens eine ganz ausnahmsweise Zusammensetzung zeigte, welche mit demjenigen der andern Röhrchen in keinen Zusammenhang zu bringen war und daher auch in die folgende Zusammenstellung nicht aufgenommen wurde.

Die Ergebnisse der Hauptversuche für eine Säure haben wir in Tabellen zusammengestellt. Die erste Columne enthält die Zeitdauer der Erwärmung in Minuten = τ ; die zweite die direct bestimmte,

noch unverändert gebliebene Brommenge in Procenten der Mischung = C; die dritte die procentische Menge in Reaktion getretenen Broms, gleich der Differenz zwischen der Brommenge vor dem Erwärmen = B und dem Werthe C der zweiten Columnne; die vierte Columnne endlich enthält, aus den Werthen der vorigen berechnet, die Verhältnisszahl der in Reaktion getretenen Brommoleküle zu den ursprünglich vorhandenen, oder da für letztere die Ziffer 100 gesetzt wurde, die procentische Anzahl der in Reaktion getretenen Brommoleküle = M.

1. Essigsäure und Brom.

Zum Versuch wurde der bei 118—120° siedende Destillationsantheil käuflicher Essigsäure verwendet.

I. Versuchsreihe. $C_2H_4O_2 + Br_2$ enthält 72.72 pCt. Br.
B = 74.2 pCt. Br.

τ	C	B-C	M
420	72.73	1.47	1.81
960	72.71	1.49	2.29
1260	71.67	2.53	3.27
1500	69.15	5.05	6.73
1890	69.00	5.20	7.40
2220	65.28	8.92	12.06
2445	63.09	11.11	15.07
2625	53.55	20.65	28.64
2790	38.61	35.59	48.73
2865	31.05	43.15	59.12.

II. Versuchsreihe. $C_2H_4O_2 + 2Br_2$ enthält 84.21 pCt. Br.
B = 83.60 pCt. Br.

τ	C	B-C	M
930	82.44	1.16	1.3
1950	81.28	2.32	2.78
2550	76.67	6.93	8.31
3060	69.42	14.18	17.01
3120	61.28	22.32	26.78
3330	38.30	45.30	54.36.

2. Propionsäure.

Die Säure aus Propionitril wurde von Kahlbaum bezogen. Zum Versuche wurde die zwischen 138° und 139° siedende Fraktion verwendet. $C_3H_6O_2 + Br_2$ enthält 68.37 pCt. Br. B = 69.7 pCt. Br.

τ	C	B-C	M
120	68.40	1.20	1.73
240	67.10	2.50	3.59
360	66.50	3.10	4.45

τ	C	B-C	M
480	65.20	4.10	6.32
600	59.10	10.50	15.08
660	52.00	17.60	25.29
720	31.30	38.30	55.02
750	22.80	46.80	67.23
765	19.60	50.00	71.83.

3. Normalbuttersäure.

Käufliche Gährungsbuttersäure wurde durch wiederholte Fraktionierung gereinigt. Zur Verwendung kam der zwischen 161—163° siedende Theil. $C_4H_8O_2 + Br_2$ verlangt 64.51 pCt. B = 66.6p Ct. Br.

τ	C	B-C	M
180	61.40	2.10	3.46
240	63.80	2.80	4.21
285	62.30	4.30	6.46
345	61.60	5.00	7.52
420	57.60	9.00	13.53
450	56.06	10.54	15.94
480	48.60	18.00	27.06
510	35.54	31.06	46.75
525	28.50	38.10	57.28
585	17.03	49.57	74.57
630	16.90	49.70	75.62
660	10.90	52.60	82.40
690	9.22	54.28	85.48
710	9.18	54.32	85.54
770	5.65	57.85	91.10
800	5.35	58.15	91.57.

4. Isobuttersäure.

Die Säure wurde durch Oxydation des Gährungsbutylalkohols erhalten. Der zwischen 153—155° siedende Antheil einer mehrmals wiederholten Destillation diente zu unsern Versuchen. $C_4H_8O_2 + Br_2$ verlangt 64.51 pCt. Br. B = 59.0 pCt.

τ	C	B-C	M
60	54.60	4.40	7.50
150	48.20	10.80	18.41
180	45.60	13.40	22.83
240	37.30	21.70	37.00
270	34.80	24.20	41.25
300	31.20	27.80	47.38
330	28.10	30.90	52.69
380	26.90	32.10	54.73

τ	C	B-C	M
405	25.43	33.57	57.46
435	22.60	36.40	62.06
495	20.60	38.40	65.47

5. Valeriansäure.

Verwendet wurde eine aus gewöhnlichem Gährungsamylalkohol durch Oxydation gewonnene, nach ihrem Rotationsvermögen aus circa 60 pCt. Isobutylameisensäure oder 40 pCt. Aethylmethyleisensäure bestehend.

I. Versuchsreihe. $C_5 H_{10} O_2 + Br_2$ enthält 61.06 pCt. Br.
B = 59.17 pCt. Br.

τ	C	B-C	M
30	55.88	3.29	5.56
45	52.35	6.82	11.60
65	49.38	9.79	20.60
85	38.54	20.63	35.07
95	34.63	24.54	41.71
99	31.71	27.46	46.68
111	26.32	32.85	55.84
118	24.60	34.57	58.77
130	20.31	38.86	66.06.

II. Versuchsreihe. $2(C_5 H_{10} O_2) + Br_2$ enthält 43.95 pCt. Br.
B = 36.00 pCt. Br.

τ	C	B-C	M
15	34.40	1.6	4.4
60	31.29	4.71	13.04
110	23.46	12.54	34.73
140	18.66	17.34	47.43
170	16.44	19.56	54.18.

III. Versuchsreihe. $C_5 H_{10} O_2 + 2Br_2$ enthält 75.83 pCt. Br.
B = 77.06.

τ	C	B-C	M
30	74.41	2.65	3.44
75	71.89	5.17	6.72
105	65.09	11.97	15.56
125	57.97	19.09	24.81
145	49.02	28.04	36.45
165	45.28	31.78	41.31
185	41.98	35.08	45.60
225	35.88	41.18	53.53

τ	C	B-C	M
325	30.34	46.72	60.73
450	26.41	50.65	65.84
550	24.20	52.86	68.72
640	21.90	55.16	71.71
730	20.00	57.06	74.18
970	14.58	62.48	81.22.

6. Capronsäure von Kahlbaum bezogen. Zum Versuch wurde zwischen 203° — 204° Siedendes angewendet.

$C_6H_{12}O_2 + Br_2$ enthält 57.97 pCt. Br. B = 57.53.

τ	C	B-C	M
45	56.50	1.03	1.79
70	53.96	3.57	6.21
100	46.93	10.60	18.44
115	37.74	16.79	34.43
125	33.81	23.72	41.27
150	25.94	31.59	58.83
165	23.03	34.50	60.03
185	17.68	39.85	69.34

7. Caprylsäure $C_8H_{16}O_2 + Br_2$ enthält 52.63 pCt. Br. Zum Versuch wurde zwischen 234° — 238° Siedendes angewendet.

I. Versuchsreihe B = 40.38 pCt. Br.

τ	C	B-C	M
15	33.26	7.12	17.43
20	32.43	7.95	19.56
30	31.04	9.34	22.97
45	24.52	15.86	39.10

II. Versuchsreihe B = 45.14 pCt. Br.

τ	C	B-C	M
50	26.00	19.14	42.29
60	24.69	20.45	45.19
65	22.51	22.63	50.01
75	21.46	23.68	51.84
145	11.14	34.00	75.14
160	8.72	36.42	80.49
175	7.85	37.29	82.41
190	7.10	38.04	84.07
205	6.27	38.87	85.90
220	5.56	39.58	87.47

Der Uebersichtlichkeit wegen und zur Erleichterung des Vergleichs des verschiedenen Verhaltens der Säuren haben wir den Ta-

bellen die Werthe der Columne I und IV für graphische Darstellung entnommen und in ein Curvennetz in der Art eingetragen, dass auf der Abscissenaxe die Zeitdauer, auf der Ordinatenaxe die Anzahl der in Reaktion getretenen Brommoleküle verzeichnet sind.¹⁾

Ein Blick auf diese Curven genügt, um zu zeigen, dass die Einwirkung des Broms auf die verschiedenen Fettsäuren eine verschiedene zunächst von dem Molekulargewicht und der Constitution der Säure abhängige ist, dass ferner die auf die angegebene Weise dargestellte Substitutionsgeschwindigkeit eine ungleichförmig beschleunigte ist, insofern, als die Reaktion, wie dies besonders bei Essigsäure, Propionsäure und Normalbuttersäure ins Auge fällt, anfangs viel langsamer vor sich geht, als später, dann schneller fortschreitet, ein Maximum der Beschleunigung erlangt, um sich von da an wieder zu verzögern.

Zieht man den Substitutionsvorgang von Anfang bis fast zur Vollendung in Betracht, so lassen sich im Allgemeinen drei Stadien unterscheiden, welche durch die verschiedenen starke Beschleunigung charakterisirt sind.

1) Das Stadium der langsamen Einwirkung. Dasselbe dauert vom Beginn der Erwärmung bis zu dem Punkte, bei welchem circa 10—20 pCt. der vorhandenen Brommoleküle in Reaktion getreten sind.

2) Das Stadium der raschen Beschleunigung, welches die Zeitpunkte von 10—60 pCt. substituierend eingewirkt habender Brommoleküle umfasst.

3) Das Stadium der wieder eingetretenen Verzögerung, welches von dem Zeitpunkt der Einwirkung von ca. 60 pCt. der Brommoleküle bis zur Vollendung der Reaktion dauert.

Die Abhängigkeit von der Molekulargrösse zeigt sich besonders in dem ersten Stadium, in der erforderlichen verschiedenen Zeitdauer der Erwärmung bis zum Anfang der grösseren Beschleunigung. So steigt die Curve der Essigsäure im ersten Stadium am langsamsten, die der Propionsäure schon schneller, und noch schneller die der Normalbuttersäure. Während bei der Essigsäure erst nach 40 Stunden 15 pCt. der vorhandenen Brommoleküle substituirt sind, ist bei der nächst homologen Säure diese Zahl schon nach 10 Stunden erreicht, bei der Normalbuttersäure in weniger als 7 Stunden, bei der Isobuttersäure schon in zwei Stunden und bei den übrigen untersuchten Säuren (Isovaleriansäure, Normalcapronsäure und Caprylsäure) noch früher. Im zweiten Stadium steigt die Curve bei allen Säuren ausserordentlich rasch und in ziemlich gleicher Weise; auch für das übrigens am wenigsten genau untersuchte dritte Stadium sind erhebliche Unterschiede in dem Verhalten der Säuren nicht nachzuweisen.

Bei der Isobuttersäure und Valeriansäure scheint das bei den andern Säuren auffallend verschieden stark beschleunigte erste und

¹⁾ Siehe die beigegebene Tafel.

zweite Stadium in ein einziges überzugehen, für welches sich die Anzahl der in Reaktion getretener Moleküle (vom Beginn der Einwirkung an gerechnet) nahezu einfach proportional der Zeit, wie bei der Isobuttersäure oder dem Quadrat der Zeit proportional wie bei der Valeriansäure verhalten. In Beziehung damit steht jedenfalls die abweichende Constitution dieser beiden Säuren gegenüber den übrigen, indem sowohl bei der Isobuttersäure wie bei der Valeriansäure, welche zum grossen Theil aus Methyläthyllessigsäure bestehend angenommen werden kann, das der Substitution unterworfenen Wasserstoffatom in tertiärer Stellung sich befindet, also kein zweites Wasserstoffatom an demselben Kohlenstoffatom gebunden enthält.

Werden andere Mischungsverhältnisse als 1 Mol. Brom und 1 Mol. Säure angewandt, so wird das Verhältniss zwischen Zeit und Umsetzungsprodukt etwas geändert. Im Allgemeinen tritt, wie die bei Essigsäure und Valeriansäure gemachten Beobachtungen zeigen, sowohl durch eine Vermehrung des Broms als auch der Säure eine Abnahme der Geschwindigkeit ein, indem der Ueberschuss von Molekülen der einen oder der andern Gattung als Verdünnungsmittel zu wirken scheint.

Auch mit Rücksicht auf den Einfluss, welchen die Temperatur auf die Geschwindigkeit des Substitutionsvorganges ausübt, wurden Bestimmungen ausgeführt und dadurch die bekannte Thatsache, dass Erhöhung der Temperatur die Substitution sehr beschleunigt, in exacterer Weise bestätigt. Bei 120° wurde bei der Essigsäure innerhalb 5 Stunden d. i. dem 8. Theil der bei 100° nöthigen Zeit, schon 15 pCt. Brommoleküle substituirt gefunden, und nach weiteren 1½ Stunden war das Stadium der grössten Beschleunigung schon durchlaufen. Ihre Curve nähert sich somit bei dieser Temperatur der der Propionsäure bei 100°.

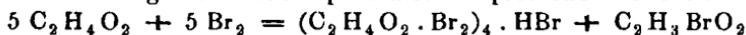
Umfassende theoretische Betrachtungen, sowie eine mathematische Formulirung der hier mitgetheilten Beobachtungen müssen wir auf eine spätere ausführlichere Publikation aufsparen. Hier mögen nur noch folgende Bemerkungen ihre Stelle finden.

Die hier mitgetheilten Geschwindigkeitsmessungen unterscheiden sich von analogen z. B. bei der Esterbildung gemachten Beobachtungen wesentlich dadurch, dass die grösste Geschwindigkeit nicht gleich bei Beginn der Reaktion auftritt, sondern erst nach Verfluss eines mehr oder weniger langen Zeitabschnittes. Diese Resultate wären theoretisch unverständlich, wenn die Einwirkung des Broms auf die untersuchten Säuren nur in einem einfachen Substitutionsvorgang bestände, denn unter dieser Voraussetzung müsste das Maximum der Geschwindigkeit bei demjenigen Punkte, bei welchem am meisten reactionsfähiger Moleküle vorhanden sind, d. h. bei Beginn des Erwärmens eintreten. Die Erfahrungen, welche der Eine von uns bei der Einwirkung des

Broms auf Essigsäure gemacht hat, haben jedoch gezeigt, dass der Substitutionsakt kein so einfacher ist, wie man gewöhnlich annimmt, sondern dass die substituierende Wirkung des Broms mit einem Additionsprodukt zusammenhängt, welches letztere wieder an die Gegenwart der Bromwasserstoffsäure gebunden ist. Die Thatsache, dass das Brom zu seiner Verbindung mit der Essigsäure der Bromwasserstoffsäure bedarf ist wahrscheinlich auf thermische Ursachen zurückzuführen. Eine Erklärung derselben bietet sich aber auch dar, wenn wir das Verhalten des Broms gegenüber dem niedrigsten Gliede der Fettsäurereihe, der Ameisensäure, näher betrachten. Der Mangel an Affinität, welche diese beiden Körper zu einander besitzen, zeigt sich schon äusserlich darin, dass sie sich nicht mit einander vermischen, sondern stets auch nach dem heftigsten Schütteln als zwei getrennte Schichten sich abscheiden. Wie früher gezeigt wurde, tritt jedoch, wenn zu einem solchen nicht mischbaren Gemenge einige Tropfen Schwefelkohlenstoff hinzugesetzt werden, allmählig eine Mischung ein, indem, wie wir jetzt wohl annehmen dürfen, die durch die Wirkung des Schwefelkohlenstoffs entwickelte Bromwasserstoffsäure ein Additionsprodukt zu Stande bringt. In dieser Weise können wir uns vorstellen, dass trotz der von jetzt an möglichen Mischbarkeit des Broms mit der Säure, auch bei der Essigsäure und in abnehmendem Grade auch bei den folgenden Homologen derselben eine ähnliche Abneigung gegen das Brom vorhanden ist. Brom- und Essigsäuremoleküle befinden sich zu einander gewissermassen in einem Zustande der Inertie, welcher erst durch die Gegenwart der Bromwasserstoffsäure gehoben zunächst in der Bildung eines Additionsproduktes einen neuen Gleichgewichtszustand erreicht.

In dem Additionsprodukt sind aber die Moleküle Brom und Essigsäure einander näher gebracht und dadurch reaktionsfähiger geworden. Erst von diesem Zeitpunkte an wird daher die Substitution rascher erfolgen d. h. sie tritt in das von uns als zweites unterschiedene Stadium ein. Innerhalb desselben geht die Substitution grösstentheils vor sich, bis einerseits die Verminderung reaktionsfähiger Moleküle, andererseits der jetzt sich bemerkbar machende störende Einfluss der in einer grösseren Zahl auftretenden Bromwasserstoffmoleküle eine Abnahme der Substitutionsgeschwindigkeit — das 3. Stadium der Reaktion — herbeiführt.

Mit dieser Erklärung des Substitutionsvorganges bei den fetten Säuren in Uebereinstimmung sind auch die quantitativen Ergebnisse unserer Untersuchung. Geht bei der Essigsäure das erste Stadium mit der Bildung des Additionsproduktes entsprechend der Gleichung:



zu Ende, so müssen bei Beginn des eigentlichen Substitutionsstadiums $\frac{1}{5} = 20$ pCt. der Brommoleküle in Reaktion getreten sein, was sich

in der That auch mit grosser Annäherung aus den Tabellen ergibt, nach welchen zwischen 15 und 28 pCt. in Reaktion getretener Brommoleküle der Wendepunkt vom langsamen zum raschen Gang eingetreten ist.

Bei den höheren Säuren ist die Verwandtschaft zu dem Brom eine progressiv zunehmende, es wird daher auch immer weniger Bromwasserstoff zur Bildung eines Additionsproduktes nothwendig sein, und so nehmen wir wahr, dass die raschere Substitutionsgeschwindigkeit, bei der Propionsäure schon bei 15 pCt. veränderter Brommoleküle, bei der Normalbuttersäure schon bei 13 pCt. und bei den höheren Säuren noch früher beginnt. Dass hierbei thermische Verhältnisse eine Rolle spielen, und dass zwischen Substitutionswärme und Substitutionsgeschwindigkeit ein naber Zusammenhang besteht, ist nicht zu bezweifeln.

Auch die Umsetzungsgeschwindigkeit der gebromten Fettsäuren mit Wasser etc. scheint in einem ähnlichen Verhältniss zu stehen, wie die Bildungsgeschwindigkeit derselben; wenigstens haben vorläufige Versuche die Thatsache als zweifellos ergeben, dass die Brombuttersäure leichter und rascher durch Wasser zerlegt wird, als die Brompropionsäure, und diese wieder rascher als die Bromessigsäure.

Aber nicht bloss von rein theoretischem Interesse sind unsere Versuche. Es lässt sich denselben auch eine praktische Seite abgewinnen. Wir wollen nur daran erinnern, dass die Substitutionsgeschwindigkeit einer Säure eine wichtige Charakteristik derselben abgiebt, welche unter Umständen zur Erkennung und Unterscheidung benutzt werden kann. Es ist hier besonders die verschiedene Anfangsgeschwindigkeit der sekundären Isosäuren gegenüber den primären Säuren hervorzuheben, welche vermuthen lässt, dass eine weitere Ausdehnung unserer Versuche in dieser Richtung (namentlich auf tertiäre Säuren) zu einem allgemeinen und einfachen Unterscheidungsmittel primärer, sekundärer und tertiärer Säuren führen wird.

Ferner führen die hier mitgetheilten Versuche von selbst zu einer verbesserten Methode der Darstellung gebromter Säuren bei niederer Temperatur. Es dürfte genügen das Brom-Säuregemisch vor dem Einschmelzen mit Bromwasserstoff zu sättigen, um die Substitution in einer erheblich kürzeren Zeit und bei niederer Temperatur als unter gewöhnlichen Umständen herbeizuführen, was besonders für die Darstellung der α -Substitutionsprodukte von Werth sein wird. Wir hoffen über die hier angedeuteten Versuche in Bälde weitere Mittheilung machen zu können.

Stuttgart, chemisches Laborat. d. techn. Hochschule, Febr. 1880.