

durch Natrium ersetzbar werden, wenn vorher an die Stelle von Wasserstoff der alkoholischen Hydroxylgruppen ein Säureradikal, etwa Acetyl, gebracht wird. Zeigen die Natriumderivate der Aether solcher acetylrter Oxyssäuren dann das Verhalten des Natriumacetessigäthers, resp. des Natriummalonsäureäthers, so muss sich aus Glycolsäure Aepfelsäure, aus Aepfelsäure Citronensäure darstellen lassen, u. s. w.; und man muss durch geeignete Variation der Materialien zahlreiche, den Fruchtsäuren ähnliche organische, Säuren künstlich darstellen können.

Zur experimentellen Prüfung dieser Gedanken haben wir zunächst den Diäthyläther der Acetyläpfelsäure dargestellt, in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt und auf das Produkt Bromessigsäureäther einwirken lassen. Wir haben den neben Bromnatrium gebildeten Aether bis jetzt nicht rein abgeschieden, sondern das Produkt direkt mit alkoholischem Kali verseift, aus den gebildeten, in Alkohol unlöslichen Salzen ein Bleisalz dargestellt und dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Auch die so erzeugte Säure ist bis jetzt nicht rein erhalten worden, aber sie zeigt die Kalksalzreaktionen der Citronensäure, so dass ich es für wahrscheinlich halten muss, dass Citronensäure gebildet worden ist.

417. F. Urech; Reaktionserscheinungen und zeitliche Verhältnisse bei Bromirung von Essigsäureanhydrid, Acetylbromür, Essigsäureäthyl-, Bernsteinsäureäthyl- und Isobuttersäure-Isobutyl-Ester und Bernsteinsäure <sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 15. August.)

1. Essigsäureanhydrid und Brom.

Beim Zusammenmischen beider bei gewöhnlicher Temperatur (1 Molekül auf 1 Molekül) fand weder eine thermische noch sonstige Reaktionserscheinung statt, erst nach einer bestimmten, mehrstündigen Zeitdauer, bei höherer Temperatur viel früher, tritt eine so zu sagen momentane Reaktion unter Wärmeentwicklung ein, die bei Erreichung ihres Temperaturmaximums annähernd 10 grosse Calorien beträgt auf das molekulare Mischungsgewicht der Formel  $\text{Br}_2 + \text{CH}_3\text{COOCCCH}_3 = 262$  g berechnet; hierbei wurden noch etwa 15 pCt. Brommoleküle unsubstituiert gefunden, mehrere Stunden später weniger, z. B. nach 6 Stunden nur noch 5 pCt. Die Wärmeentwicklung beim Mischen der Reaktionsmasse mit Wasser (600 Moleküle) wurde approximativ

<sup>1)</sup> Ausführlicherem Darlegungen der bisherigen Ergebnisse noch fortzusetzender Untersuchungen über diese von Prof. Hell angeregten Gegenstände ist hier folgende kurze Zusammenstellung entnommen.

gefunden zu 22 Calorien auf das Molekül in Reaktion getretenen Broms berechnet, ein Werth, der der Zersetzungswärme von Acetylbromid mit überschüssigem Wasser nahe kommt (23.3 Calorien).

Bei der fraktionirten Destillation des bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Reaktionsgemisches von Brom auf Essigsäureanhydrid wurde der Hauptmenge nach Acetylbromür und Monobromessigsäure erhalten, eine dazwischenliegende Fraktion enthielt 39.5 pCt. Brom, welcher Bromgehalt gleicher Anzahl Moleküle Monobromessigsäure und Essigsäure (40 pCt. Brom) am nächsten steht, vielleicht aber mit Verunreinigungen einem Monobromessigsäure-Essigsäureanhydrid (44 pCt. Brom) zukommt.

Beim Mischen zweier Moleküle Brom auf 1 Molekül Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur ist das Verhalten ähnlich wie bei 1 Molekül. Nach Eintritt des Temperaturmaximums ist nahezu 1 Molekül Brom in Reaktion getreten, die Substitution setzt sich aber auch bei gewöhnlicher Temperatur noch fort, wie folgende Titrationsergebnisse zeigen.

Reaktionseintritt.	In Substitution getretene pCt. Brommoleküle.
1) nach 4 St. 37 Min.	sogleich titirt . . . . 51.20 pCt.
2) - 4 - 44 -	nach 18 St. 15 Min. titirt 60.67 -
3) - 4 - -- -	- 30 - 15 - - 65.68 -

Da Brom in der Monobromessigsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht substituirt, so war anzunehmen, dass obige Substitution im Acetylbromid stattfindet und das Verhalten von

## 2. Acetylbromür und Brom

bezüglich Substitutionsgeschwindigkeit nach der bei den Fettsäuren (diese Berichte XIII, 531) beschriebenen Methode untersucht, nur mit der durch Eigenschaften des Acetylbromürs gebotenen Abänderung, dass für jedes Versuchsrohrchen das Brom in dünnwandigen zugeschmolzenen Separatrohrchen abgewogen und erst bei Beginn der Versuchsserie die Mischung mit der erforderlichen Acetylbromürmenge durch Zerschmettern des innern Röhrchens bewerkstelligt wurde.

Einige Vorproben ergaben für die Mischung 1 Molekül auf 1 Molekül,

bei etwa 23 <sup>o</sup> nach 430 Min. substituirt	37.4 pCt. Brommoleküle,
- - 20 <sup>o</sup> - 480 - -	30.0 - -

### I. Serie.

Bei etwa 18 <sup>o</sup> nach 4 St. substituirt	13.46 pCt. Brommoleküle,
- - - - 16 - -	36.26 - -
- - - - 60 - (Tag u. Nacht)	
substituirt . . . . .	61.05 - -

## II. Serie.

Acetylbromür aus der Reaktionsmasse von Brom auf Essigsäureanhydrid gewonnen,

bei 50° — 52° (Wasserbad)

nach 15 Min. substituirt	23.0	pCt. Brommoleküle,		
- 50 - - -	63.38	-	-	
- 145 - - -	82.03	-	-	
- 360 - - -	80.01	-	-	

## III. Serie. Aus mehreren Serien entnommen,

bei 50° — 53° (Wasserbad)

nach 6 Min. substituirt	11.44	pCt. Brommoleküle,		
- 17 - - -	23.66	-	-	
- 20 - - -	29.38	-	-	
- 30 - - -	33.65	-	-	
- 40 - - -	42.73	-	-	
- 45 - - -	48.68	-	-	
- 50 - - -	49.50	-	-	
- 62 - - -	57.16	-	-	

Mit doppelter Anzahl Acetylbromürmolekülen wurde folgende Versuchsreihe bei 22° durchgeführt.

## IV. Serie.

1 Molekül Brom auf 2 Moleküle Acetylbromür,

bei circa 22° nach 60 Min. substituirt 10.98 pCt. Brommoleküle,

- - 300 - - -	24.66	-	-
- - 660 - - -	48.50	-	-
- - 960 - - -	57.44	-	-

Die Wirkung der Mengenverhältnisse auch für das Ueberwiegen von Brom geht aus folgenden zwei Gruppen vergleichender Versuche hervor:

## V. Serie.

Bei 20° waren nach 480 Minuten substituirt in der Mischung von  $\frac{1}{2}$  Mol. Brom auf 1 Mol. Acetylbromür 42.00 pCt. Brommoleküle,

1 - - - 1 - - -	30.00	-	-
2 - - - 1 - - -	17.71	-	-

## VI. Serie.

Bei 50° waren nach 30 Minuten substituirt in der Mischung von  $\frac{1}{2}$  Mol. Brom auf 1 Mol. Acetylbromür 50.0 pCt. Brommoleküle,

1 - - - 1 - - -	40.3	-	-
2 - - - 1 - - -	23.77	-	-

Demnach wird durch mehr Brom die Substitutionsgeschwindigkeit schneller, durch mehr Acetylbromür langsamer. In dem Versuche bei 20<sup>0</sup> ist nach 8 Stunden die substituirte Brommenge bei gleich viel Molekülen Brom und Acetylbromür nahezu das arithmetische Mittel derjenigen bei doppelter und halber Anzahl Brommoleküle.

Die beschriebenen Versuchsergebnisse über Bromirung von Essigsäureanhydrid und Acetylbromür, welchem letzteren sich Acetylchlorür anschliessen wird, kann für leichte Darstellung bromirter Essigsäure einige Anhaltspunkte bieten.

### 3. Essigsäure-Aethylester und Brom.

Beim Mischen eines mit wenig Essigsäureanhydrid rektificirten und deshalb für alkoholfrei zu haltenden Esters mit gleicher Molekülzahl Brom trat fühlbar Wärmeentwicklung ein; möglichst schnell darauf vorgenommene Titration ergab, dass auch schon wenige, zwischen 1 pCt. und 6 pCt., Brommoleküle substituirten hatten, je nachdem mit frisch rektificirtem oder mehr oder weniger lang gestandenem Ester die Bestimmungen ausgeführt wurden, bei nicht mit Essigsäureanhydrid rektificirtem wurden sogar 17 pCt. erhalten. Auch bei gewöhnlicher Temperatur schritt die Substitution langsam fort, so wurde z. B. gefunden

	sogleich substituirte	1.0 Proc.
	nach 1 Tag	4.0 -
	- 2 -	9.0 -

Folgende zwei Serien wurden bei 100<sup>0</sup>, die erste (VII) mit einer frisch rektificirten, die zweite (VIII) mit einer etwa 1 Monat lang gestandenen Portion Esters durchgeführt.

### VII. Serie.

Mischung	22 Stunden	bei gewöhnlicher Temperatur	gestanden,	
substituirt	. . . . .		12.75 pCt. Brommolek.	
ebenso und erhitzt (100 <sup>0</sup> )	40 Min.,	substituirt	23.39	- -
do.	do.	63 - -	25.03	- -
do.	do.	78 - -	30.88	- -
do.	do.	95 - -	31.33	- -
do.	do.	125 - -	34.11	- -
do.	do.	360 - -	71.31	- -
		und 16 St. bei ge-		
		gewöhnl. Temp.		
do.	do.	430 Min. substituirt	78.02	- -
do.	do.	450 - -	79.97	- -
do.	do.	535 - -	87.11	- -

## VIII. Serie.

Bei 100° und vorher 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur ge-  
standen,

nach	18 Min.	substituiert	38.19 pCt.	Brommolek.		
-	42	-	-	52.76	-	-
-	60	-	-	55.97	-	-
-	102	-	-	60.00	-	-
-	125	-	-	61.16	-	-
-	150	-	-	62.23	-	-
-	195	-	-	64.31	-	-
-	215	-	-	64.08	-	-
-	230	-	-	64.73	-	-
-	275	-	-	65.65	-	-
-	350	-	-	66.28	-	-
-	530	-	-	69.41	-	-
		und 12 Tage bei ge- wöhnl. Temp.				
-	1130 Min.	substituiert	85.04	-	-	-
		und 13 Tage bei ge- wöhnl. Temp.				

Dieselben zeigen, dass anfangs die Substitutionsgeschwindigkeit eine grössere ist als nachher, und zwar nicht erst von etwa 15 pCt. an, wie bei den niedern Gliedern der Fettsäurereihe. Mit dem Unterschiede, den die beiden Serien hinsichtlich der substituierten Moleküle vom Beginn des Erwärmens an gerechnet zeigen, stimmt auch ein solcher in der beim Mischen eingetretenen Wärmeentwicklung, für die Mischung ersterer Serie betrug sie etwa 3.3 grosse Calorien, für die andere 8.5 grosse Calorien auf  $248 \text{ g} = \text{Br}_2 + \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  berechnet.

Eine vollständige Substitution wurde im siedenden Wasserbade auch nach mehrtägigem Erhitzen nicht erreicht und bei gewöhnlicher Temperatur und nach monatelangem Stehen nicht, bei gegen 150° nach wenigen Stunden.

Die Stätigkeit, die die Curven wie auch die des Bernsteinsäure-äthyl- und Isobuttersäure-Isobutyl-Esters zeigen, deuten wohl an, dass trotz der denkbaren, grossen Anzahl Reaktionen faktisch keine öftern Wechsel und Umkehrungen derselben bei 100° eintreten, ob verschiedene und welche Substitutionen gleichzeitig stattfinden und welche aufeinanderfolgen in einzelnen Zeitintervallen ist Aufgabe besonderer analytischer Untersuchungen. Man kann z. B., sich auf Monobromsubstitutionsprodukte beschränkend, muthmassen, dass beim Mischen unter Wärmeentwicklung zunächst Additionsprodukte von Ester und Brom entstehen, vielleicht nur mit Beteiligung von irgendwie entstandenem Bromwasserstoff, dass dann daraus ein Monobromessig-

säureäthylester oder Essigsäuremonobromäthylester und Bromwasserstoff entstehe, die sich zu Aethylbromür und Monobromessigsäure oder Essigsäure und Dibromäthan umsetzen, oder dass das Brom an dem die Radiale verbindenden Sauerstoff angreife unter Bildung von Aethylbromür und Bromacetat, welch' letzteres sich in Monobromessigsäure umlagert, die z. Th. mit noch unverändertem Essigsäureäthylester sich zu Monobromessigsäureäthylester und Essigsäure umsetzt.

Es wurde noch ein Versuch angestellt, um etwas über die Wirkung der Mengenverhältnisse der Ingredienzien Brom und Ester auf die Substitutionsgeschwindigkeit zu erfahren. Wie folgende Zusammenstellung zeigt, ist das Ergebniss dasselbe wie bei Acetyl bromür; für die betreffende Dauer der Erwärmung und die Temperatur derselben sind die substituirten Procente Brommoleküle bei gleicher Anzahl Brom- und Estermolekülen nahe dem arithmetischen Mittel derjenigen bei doppelter und halber Anzahl Brom oder Ester, indem bei mehr Ester die Substitution langsamer, bei mehr Brom schneller vor sich geht.

#### IX. Serie.

Bei 100° waren nach 25 Minuten substituirte in der Mischung von  $\frac{1}{2}$  Molek. Brom auf 1 Molek. Essigsäure-Aethylester 63.73 pCt. Brommol.

1	-	-	-	1	-	-	-	41.15	-	-
2	-	-	-	1	-	-	-	32.82	-	-

#### 4. Bernsteinsäure-Aethylester und Brom.

Bei der Mischung des Esters mit Brom (1 Molekül auf 1 Molekül) wurde die Wärmeentwicklung für  $334 \text{ g} = \text{Br}_2 + \text{C}_2\text{H}_4(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  zu 1.95 Calorien gefunden. Der sogleich nachher bestimmte Substitutionsbetrag war etwas geringer als wie bei Essigsäure-Aethylester und nahm bei gewöhnlicher Temperatur auch mit der Zeit zu. Wenige Stunden nach der Mischung trat eine krystallinische Ausscheidung ein, in grösserer Menge nach mehrtägigem Erhitzen im siedenden Wasserbade und ruhigem Stehen an der Kälte, die Flüssigkeit ist auch dann noch stark braunroth gefärbt, und beim Schmelzen des capillaren Röhrenendes öffnet sich dasselbe wie bei Essigsäure-Aethylester nicht durch innern Gasdruck. Das in fester Form ausgeschiedene war grösstenteils von krümmeligem Aussehen und hatte sich meistens am Boden abgesetzt, der andere, geringere Theil bestand aus schönen, glasglänzenden Prismen, die an den Wandungen ansitzend die Flüssigkeit durchzogen; beide Arten sind bromfrei und nach Abspülen mit Aether und Abpressen farblos, letztere hat den Schmelzpunkt des Bernsteinsäureanhydrids, 120°, die erstere den der Bernsteinsäure, 180°. Aus dem flüssig gebliebenen Reaktionsgemisch wurde nach Entfernung des Broms durch Waschen mit Natriumhyposulfidlösung etwa  $\frac{1}{6}$  dem Volumen nach Aethylbromür herausfraktionirt. Höher

Siedendes ist noch zu untersuchen, über  $160^{\circ}$  zeigten sich Krystalle im Kühlrohr, und der Retortenrückstand erstarrte auch grösstentheils zu solchen. Obschon die Entstehung ganz beträchtlicher Mengen Bernsteinsäure und von zwar weniger Anhydrid auf weniger einfachen Reaktionsgang als bei Essigsäureäthylester (bei welchem aber vielleicht eine Entstehung von Essigsäure und Anhydrid nur nicht so leicht wahrnehmbar ist wie die der schwerlöslichen und gegen Brom resistenteren Bernsteinsäure und ihres Anhydrids) schliessen lassen, zeigt doch die Curve der Bromsubstitutionsgeschwindigkeit auch bei diesem Ester einfache Stätigkeit.

## X. Serie.

Bei $100^{\circ}$ siedendes Wasserbad		nach 20 Minuten substituiert		4.08 pCt. Brommoleküle	
-	25	-	-	4.93	-
-	55	-	-	9.11	-
-	110	-	-	17.24	-
-	190	-	-	25.19	-
-	275	-	-	31.12	-
-	395	-	-	37.96	-
-	405	-	-	37.98	-
und 14 Std. bei gewönl. Temp.					
-	590 Minuten substituiert	46.40	-	-	-
und 17 Std. bei gewönl. Temp.					
-	978 Minuten substituiert	54.96	-	-	-
und 113 Std. bei gewönl. Temp.					

## 5. Isobuttersäure-Isobutylester und Brom.

Der angewandte Ester war bei der Darstellung von Isobutylaldehyd durch Oxydation des Isobutylalkohols als Nebenprodukt erhalten, die zu Versuchen dienenden Portionen waren durch mehrfache, fraktionirte Destillationen daraus abgeschieden und siedeten zwischen  $148^{\circ}$  und  $150^{\circ}$ . Beim Mischen mit Brom (1 Molekül auf 1 Molekül) fand eine Wärmeentwicklung statt.

Es wurden vier, um etwa  $25^{\circ}$  auseinanderliegenden Temperaturen, Bromsubstitutionsgeschwindigkeitsserien durchgeführt.

## XI. Serie.

Bei ca. $25^{\circ}$ nach 8 St. 30 Min. waren substituiert		7.01 pCt. Brommolek.	
-	25 - 30	-	9.02
-	61 - 30	-	10.2
-	288 - Tag und Nacht	-	32.85

## XII. Serie.

Bei 50°, vorher 20 Stunden bei etwa 20° gestanden, während welchen 8.15 pCt. Brommoleküle substituiert wurden.

Nach 120 Min. waren substituiert 10.87 pCt. Brommoleküle.

-	240	-	-	-	13.63	-	-
-	370	-	-	-	14.98	-	-
-	1230	-	-	-	19.87	-	-
-	2400	-	-	-	21.98	-	-

## XIII. Serie.

Bei 75°, vorher 25½ Stunden bei 25° gestanden, während welchen 9.02 pCt. Brommoleküle substituiert wurden.

Nach 55 Min. waren substituiert 13.15 pCt. Brommoleküle.

-	120	-	-	-	13.29	-	-
-	245	-	-	-	26.77	-	-
-	480	-	-	-	41.64	-	-
-	480	-	-	-	41.77	-	-

und 36 Stunden bei etwa  
25° gestanden

## XIV. Serie.

Bei 98°, vorher etwa 24 Stunden bei 23° gestanden, während welchen substituiert wurden 10.0 pCt. Brommoleküle.

Nach 10 Min. waren substituiert 20.04 pCt. Brommoleküle.

-	25	-	-	-	30.90	-	-
-	50	-	-	-	45.19	-	-
-	110	-	-	-	71.18	-	-

Vergleicht man diese Bromsubstitutionsgeschwindigkeitswerthe verschiedener Temperaturzustände (25°, 50°, 75°, 100°), so wird man zu der Wahrnehmung geführt, dass diese Substitutionsgeschwindigkeit der Temperatur nicht einfach, sondern Potenzen derselben proportional zunimmt, nicht nur für niedere Procentzahlen substituirter Brommoleküle, sondern auch, was die Serien bei höherer Temperatur von denen bei niederer besonders unterscheidet, gegen höhere Grenzen hin. Es ist vielleicht die analytische Methode und das schwieriger durchzuführende Constanthalten einer gewöhnlichen Temperatur nicht hinreichend genau für die Zeitdauer, auf welche die Bestimmungen ausgedehnt wurden, um zu entscheiden, ob bei niedern Temperaturen nicht auch, aber nur sehr langsam, die Substitution hohe Grenzen erreiche, wobei die Reaktionen selbst bei unveränderter, umgebender Temperatur gleichartig bleiben oder verschiedenartig werden können <sup>1)</sup>).

<sup>1)</sup> Vgl. Berthelot: Essai de mécanique chimique, t. 2, I. IV, chp. III u. IV.

## 6. Bernsteinsäure und Brom.

Nach Kekulé's und Anderer Untersuchungen wirkt bei 100° Brom auf Bernsteinsäure ohne Wasserzusatz nicht ein, sondern erst auf die geschmolzene Säure. Da nun die Einwirkung von Brom auf Essigsäure im Vergleich zu ihren Homologen bei 100° anfangs fast unmerklich und bis zu 15 pCt. substituierter Brommoleküle sehr langsam ist, so schien es nicht ohne Zweck zu versuchen, für welche Zeitgrenze die bei Bernsteinsäure constatirte Nichtsubstitution relativ richtig sei, d. h. ob z. B. nach 100stündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade nicht eine Substitution langsam beginne. Es konnte in diesem Falle allerdings immer noch der Einwand gemacht werden, dass geringe Beimengungen von Wasser oder Bernsteinsäureanhydrid, in welch' letzterem, wie erst nachher constatirt wurde, Brom (1 Molekül auf 1 Molekül) nach etwa 10 Stunden vollständig substituirt hat, die Ursache seien. Diese Verunreinigungen sind nur dann einem entscheidenden Versuche nicht hinderlich, wenn hierbei entstehender Bromwasserstoff nicht gerade etwa die Bromirung der Säure ermöglicht; ein hierauf bezüglicher Versuch sprach nicht dafür, da eine mit Bromwasserstoff imprägnirte Bernsteinsäure-Brommischung auch nach mehrtägigem Erhitzen im siedenden Wasserbade nicht merklich verändert war. Es wird demnach auch bei Verunreinigung durch minime Wasser- und Anhydridmengen (eine Anhydrid-freie Säure wird eher darzustellen sein durch Umkrystallisiren aus Wasser als eine ganz Wasser- und Anhydrid-freie) die Substitution durch Brom nur deren Menge entsprechend sein und dann stehen bleiben. Bevor diese Schlussfolgerungen gemacht, wurden viele Versuche mit aus Wasser umkrystallisirter, mehr und weniger lang bei 100° getrockneter und auch nur lufttrockner Bernsteinsäure angestellt, und die Ergebnisse erschienen deshalb oft sich widersprechend. Die Erhitzung im siedenden Wasserbade wurde bis zu 155 Stunden fortgesetzt, und die bisherigen Ergebnisse deuten an, dass auch solange von einer eigentlichen Bromirbarkeit der Bernsteinsäure nicht recht gesprochen werden kann, dass vielmehr folgendes Ergebniss eines Versuches bei 100°:

nach 6 Stunden substituirt	1.75 pCt.	Brommoleküle,		
- 13	-	-	4.21	-
- 18	-	-	4.9	-
- mehr	-	-	keine Zunahme	

der Substitution mit Verunreinigungen zukomme.

Zu den Versuchen wurde von der fein gepulverten Säure je 0,5 g in ein am einen Ende zugeschmolzenes Glasröhrchen gebracht, dasselbe am offenen Ende zu enger Röhre ausgezogen und gewogen, dann die berechnete Menge Brom dem Volumen nach abgemessen zugesetzt, zugeschmolzen und wieder gewogen, um den Bromgehalt genau

zu erfahren. Bei Versuchen mit Wasserzusatz wurde dasselbe vor dem Brom hinzugefügt.

#### XV. Serie.

Bei gleicher Gewichtsmenge Wasser wie Bernsteinsäure wurde gefunden bei 100°:

nach 21 Stunden substituirt	14.87 pCt. Brommoleküle,
- 33 - - -	42.9 - - -
- 36 - - -	42.3 - - -

bei doppelter Wassermenge zeigte ein Versuch schnellere Substitution.

Malonsäure, welche bei siedender Wasserbadtemperatur im Brom (1 Molekül auf 1 Molekül) geschmolzen ist, war ohne Wasserzusatz nach wenigen Stunden bromirt.

Stuttgart, Chem. Laborat. der techn. Hochschule, 13. August.

#### 418. F. Urech: Strobometrische Beobachtung der Invertierungsgeschwindigkeit von Rohrzucker durch concentrirte Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

(Eingegangen am 15. August.)

Die übliche Angabe zur Invertierung von Rohrzucker müsse man die mit etwa 10 Volumprocenten concentrirte Salzsäure versetzte Rohrzuckerlösung ungefähr  $\frac{1}{4}$  Stunde lang gegen 70° erwärmen, kann zu der Meinung veranlassen, es finde bei gewöhnlicher Temperatur die Invertierung gar nicht oder nur theilweise statt, sie findet aber vollständig statt, nur nicht momentan, bei etwa 23° ist sie bei einer etwa 10procentigen Lösung nach 6 bis 7 Stunden vollendet. Dabei ist am Anfang die Abnahme der Rechtsdrehung am schnellsten, wird fortwährend langsamer, und sofort, nach Durchschreitung des Nullpunkts wird auch die Zunahme der Linksdrehung immer langsamer, bis das der vollständigen Umsetzung des Moleküls Rohrzucker mit einem Molekül Wasser in 1 Dextrose- und 1 Levulosemolekül entsprechende Drehungsvermögen des Invertzuckers — 23.5° (wenn Levulose = — 100 (Neubauer), Dextrose = 53.1°)<sup>1)</sup> respective für 8.8procentige Zuckerlösung in 2 dm langer Schicht — 4.3° erreicht ist; so beträgt z. B., wie sich aus folgender Versuchsserie entnehmen lässt, bis zu den 40 ersten Zeitminuten der Rückgang der Rechtsdrehung 8 Winkelgrade, für die folgenden 8 Winkelgrade bedarf es etwa der zwei- und einhalbfachen Zeit.

<sup>1)</sup> Vergl. Neues Handwörterbuch der Chemie. Bearbeitet von Prof. Dr. H. v. Fehling, III. Band S. 410.