

dass dieses Verfahren sowohl zur Furfurolbestimmung, als auch zur Pentosenbestimmung geeignet ist.

No.	Angewendetes Furfurol in mg	Bisulfit umgerechnet auf Normal-lösung	Jod umgerechnet auf Normal-lösung	Furfurol gefunden in mg	Furfurol gefunden in pCt.
1	35.72	1.028	0.280	35.91	100.53
2	42.16	1.0755	0.2005	42.01	99.66
3	51.70	1.6132	0.5374	51.65	99.90
4	73.23	1.6205	0.1032	72.86	99.40

Versuche mit Arabinose und Xylose.

No.	Angewendet	Gebundenes Normal-bisulfit ccm	Gefunden	Differenz in pCt.
1	0.3931 g Arabinose	5.207	0.3908 g Arabinose	—0.6
2	0.8225 » »	10.86	0.8152 » »	—0.9
3	0.4988 » Xylose	6.673	0.5008 » Xylose	—0.4
4	0.7251 » »	9.729	0.7302 » »	—0.7

Die genaue Beschreibung des Verfahrens erfolgt an anderer Stelle.

18. Heinrich Goldschmidt und Robert Bräuer:
Ueber Anilidbildung.

(Eingegangen am 22. December 1905.)

Vor einigen Jahren hat der Eine von uns gemeinsam mit Dr. Curt Wachs die Gesetze studirt, nach welchen die Anilidbildung vor sich geht¹⁾. Die Versuche wurden so angestellt, dass Fettsäuren (Essigsäure, Propionsäure) in einem grossen Ueberschuss einer Anilinbase (Anilin, *o*-Toluidin) gelöst und auf 100° erhitzt wurden. Unter diesen Bedingungen verlief die Anilidbildung als eine Reaction zweiter Ordnung. Wurde indessen zu der Lösung der Fettsäure noch eine zweite stärkere Säure, die selbst der Anilidbildung unfähig ist, wie z. B. Pikrinsäure oder Bromwasserstoffsäure, zugesetzt, so wurde dadurch die Reaction nicht nur beschleunigt, sondern sie verlief auch nicht mehr als

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 24, 353.

Reaction zweiter Ordnung. Vielmehr näherte sich der Reactionsverlauf deutlich dem einer Reaction erster Ordnung. Es ergab sich also eine Analogie zwischen den Gesetzen der Anilidbildung und den Gesetzen der Esterbildung. Wie H. Goldschmidt gezeigt hat, verläuft die Esterbildung bei Anwendung eines grossen Alkoholüberschusses als Reaction erster Ordnung, wenn eine starke, als Katalysator wirkende Säure anwesend ist ¹⁾, während sie als Reaction zweiter Ordnung vor sich geht, wenn der Katalysator fehlt ²⁾. Letztere Erscheinung wurde zuerst an Lösungen von Trichloressigsäure in Alkohol beobachtet (l. c.), später konnte dies auch an Lösungen von Dichloressigsäure und von Ameisensäure nachgewiesen werden ³⁾.

Wir haben die Untersuchung der Anilidbildung fortgesetzt, und zwar haben wir uns zunächst mit dem Verhalten der normalen und der *iso*-Buttersäure, sowie der Ameisensäure bei dieser Reaction beschäftigt. Die Versuchsanordnung war bei den Versuchen mit den beiden erstgenannten Säuren dieselbe, wie die bei den früher publicirten Versuchen mit Essigsäure und Propionsäure. Von der Lösung der Fettsäure in der Base wurden 5 ccm herauspipettirt und in Wasser gegossen. Durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Barytlösung und Phenolphthalein wurde die Säureconcentration bestimmt. Dann wurden je 5 ccm in Glasröhren eingeschmolzen, die in eine vorher angeheizte, aufrecht stehende Wasserbadkanone gebracht wurden. Als Beginn der Reaction wurde der Zeitpunkt des Einsetzens in die Wasserbadkanone notirt. Nach bestimmten Intervallen wurden die einzelnen Röhren aus der Kanone herausgeholt und in kaltes Wasser getaucht, um die Reaction zum Stillstand zu bringen. Dann wurden die Röhren geöffnet, ihr Inhalt in Wasser gespült und der Säuregehalt durch Titration gemessen. Bei den Versuchen mit Zusatz von Pikrinsäure, die wir allein als Katalysator benutzten, wurde zu der Mischung von Fettsäure und Base eine abgewogene Menge von Pikrinsäure zugesetzt, worauf die Mischung durch Basezusatz auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt wurde. Bei der Titration der Mischung wurde die dem Pikrinsäuregehalt entsprechende Anzahl Cubikcentimeter der Barytlösung in Abzug gebracht. Sonst wurde ganz so gearbeitet, wie bei den Proben ohne Pikrinsäure.

Die Berechnung der Geschwindigkeitsconstanten erfolgte bei den Versuchen ohne Katalysator nach der Formel für die Reaction zweiter Ordnung

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)},$$

¹⁾ Diese Berichte 28, 3218 [1895]. ²⁾ Diese Berichte 29, 2208 [1896].

³⁾ W. Schmidt, Dissertation, Heidelberg 1898.

bei den Versuchen mit Pikrinsäurezusatz nach der für die Reaction erster Ordnung

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

Beide Gleichungen lieferten bei den entsprechenden Versuchen mit den zwei Buttersäuren befriedigende Constanten. Zum Ueberfluss wurde noch jedesmal die Ordnungszahl der Reaction nach der Berechnungsweise von van't Hoff bestimmt.

1. *n*-Buttersäure in Anilin.

Zur Verwendung kam eine aus *n*-Buttersäuremethylester dargestellte Säure, die den constanten Sdp. 162° (uncorr.) zeigte. Mehrere Titrationen ergaben übereinstimmend einen Procentgehalt 100.1.

Tabelle 1.

5 ccm = 49.31 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Baryt
a = 0.9862

t in Stdn.	Baryt ccm	k
17.16	40.65	0.012
32.75	35.08	0.012
65.70	27.56	0.012
137	17.99	0.012
Mittel		0.012

Tabelle 2.

5 ccm = 24.94 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Baryt
a = 0.4988

t in Stdn.	Baryt ccm	k
15.8	22.66	0.013
33	20.42	0.013
60.1	17.90	0.013
104.2	14.83	0.013
155.6	12.42	0.013
Mittel		0.013

$$\text{Ordnungszahl } n = \frac{\log \left(\frac{dc_1}{dt_1} : \frac{dc_2}{dt_2} \right)}{\log (c_1 : c_2)} = 2.07.$$

Wie sich schon bei den Versuchen mit Essigsäure und Propionsäure gezeigt hat, giebt auch hier die verdünntere Lösung eine etwas grössere Constante als die concentrirtere.

2. *n*-Buttersäure in *o*-Toluidin.

Tabelle 3.

5 ccm = 48.8 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Baryt
a = 0.976

t in Stdn.	Baryt ccm	k
21.5	44.28	0.0048
46.5	39.91	0.0049
75	36.23	0.0047
149	25.60	0.0049
271	21.69	0.0048
Mittel		0.0048

Tabelle 4.

5 ccm = 25 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Baryt
a = 0.4998

t in Stdn.	Baryt ccm	k
45.25	22.92	0.0050
73.7	20.60	0.0052
187.5	17.20	0.0052
309	14.19	0.0050
376	10.23	0.0050
Mittel		0.0051

$$n = 2.27.$$

3. *i*-Buttersäure in Anilin.

Die zur Verwendung kommende Isobuttersäure ergab bei der Titration einen Säuregehalt von 100.2 pCt.

Tabelle 5.
5 ccm = 49.84 ccm Baryt
a = 0.9968

t in Stdn.	Baryt ccm	k
9.25	47.50	0.0053
33	42.51	0.0053
40.75	41.22	0.0052
101	32.70	0.0052
Mittel 0.0053		

Tabelle 6.
5 ccm = 37.27 ccm Baryt
a = 0.7454

t in Stdn.	Baryt ccm	k
6	36.46	0.0050
15.4	35.37	0.0047
31.23	33.22	0.0052
46.42	31.51	0.0053
56.83	30.37	0.0054
Mittel 0.0051		

Tabelle 7.

5 ccm = 24.2 ccm Baryt a = 0.484

t in Stdn.	Baryt ccm	k
66.25	20.68	0.0053
134.5	18.72	0.0048
231	15.36	0.0052
399	12.45	0.0049
522	10.74	0.0050
Mittel 0.0050		

n (aus Tabelle 5 und Tabelle 7 ber.) = 2.14

4. *i*-Buttersäure in *o*-Toluidin.

Tabelle 8.
5 ccm = 50.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Baryt
a = 1.012

t in Stdn.	Baryt ccm	k
62.8	44.28	0.0022
120	40.26	0.0021
207	35.74	0.0020
241	34.14	0.0020
288	32.88	0.0019
Mittel 0.0020		

Tabelle 9.
5 ccm = 25.65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Baryt
a = 0.513

t in Stdn.	Baryt ccm	k
62.8	23.59	0.0027
120	22.23	0.0025
207	20.23	0.0025
288	19.08	0.0023
Mittel 0.0025		

n = 1.86

(aus dem ersten Werth von Tabelle 8 und dem zweiten von Tabelle 9).

5. *n*-Buttersäure, Anilin und Pikrinsäure.

In den nun folgenden Versuchsreihen bedeutet *c* die Concentration der Pikrinsäure. Bei der Angabe der Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Barytlösung, welche 5 ccm der Reaktionsmischung entsprechen, ist die der Pikrinsäure entsprechende Menge bereits abgezogen.

Tabelle 10.

5 ccm = 24.76 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Baryt
a = 0.4952 c = 0.5

t in Stdn.	Baryt ccm	k
14	16.21	0.030
58	5.40	0.026
68	4.71	0.025
	Mittel	0.027

Tabelle 11.

5 ccm = 50.61 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Baryt
a = 1.0122 c = 0.5

t in Stdn.	Baryt ccm	k
15.75	33.41	0.026
47.5	15.52	0.025
60.2	11.30	0.023
97.4	5.22	0.024
	Mittel	0.025

n = 0.81.

Die Reaction verläuft demnach angenähert als eine von erster Ordnung, analog den Beobachtungen, die mit Essigsäure und Propionsäure gemacht wurden.

6. *i* Buttersäure, Anilin und Pikrinsäure.

Tabelle 12.

5 ccm = 47.08 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Baryt
a = 0.9416 c = 0.5

t in Stdn.	Baryt ccm	k
6.23	45.27	0.010
19.83	38.89	0.010
28.62	34.89	0.010
53.05	28.37	0.012
93.9	16.33	0.011
	Mittel	0.011

Zusammenstellung der mit den beiden Buttersäuren erhaltenen Resultate.

Sowohl ohne, wie auch mit Katalysator, sowohl in Anilin- wie in *o*-Toluidin-Lösung reagirt die *n*-Buttersäure beträchtlich schneller, als die Isosäure. Das gleiche Verhältniss besteht bekanntlich auch zwischen den Esterificirungsgeschwindigkeiten beider Säuren. In der folgenden Tabelle sind die unter verschiedenartigen Versuchsbedingungen gefundenen Geschwindigkeitsconstanten der beiden Butter-

säuren und der früher untersuchten Essigsäure und Propionsäure zusammengestellt. Die Werthe für die Pikrinsäureversuche beziehen sich auf die mit der Pikrinsäureconcentration 0.5 angestellten.

Tabelle 13.

Säure	Anilin	<i>o</i> -Toluidin	Anilin und Pikrinsäure
Essigsäure . . .	0.039	0.013	0.070
Propionsäure . . .	0.021	—	0.043
<i>n</i> -Buttersäure . . .	0.0126	0.0050	0.026
<i>i</i> -Buttersäure . . .	0.0052	0.0023	0.011

Die Bildung des *o*-Toluids erfolgt stets langsamer, als die des Anilids, das Verhältniss der beiden Geschwindigkeitsconstanten ist aber bei verschiedenen Säuren verschieden, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

$$\frac{k_{\text{Anilid}}}{k_{\text{o-Toluid}}}$$

Essigsäure	3.0
<i>n</i> -Buttersäure	2.52
<i>i</i> Buttersäure	2.26

Hingegen zeigt es sich, dass das Verhältniss der bei Pikrinsäurezusatz geltenden Constanten zu den ohne diesen Zusatz erzielten bei den verschiedenen Fettsäuren nur wenig verschieden ist:

$C_2H_4O_2$	$C_3H_6O_2$	$n-C_4H_8O_2$	$i-C_4H_8O_2$
1.8	2.03	2.08	2.02

Bei der Berechnung dieser Zahlen wurden wieder die mit der Pikrinsäureconcentration 0.5 erhaltenen Werthe zu Grunde gelegt.

7. Ameisensäure in Anilinlösung.

Die Versuche mit Ameisensäure mussten in anderer Weise ausgeführt werden, als die bis jetzt beschriebenen. Bei 100°, der Versuchstemperatur, die bei den übrigen Fettsäuren angewandt wurden, ist die Umwandlung in Formanilid schon nach wenigen Minuten beendet¹⁾. Es erwies sich als zweckmässig, die Temperaturen 45° und 55° zu wählen. Die Geschwindigkeit ist hier noch nicht zu gross, sodass der Reactionsverlauf bequem verfolgt werden kann.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass in den auf die gewünschte Temperatur gebrachten Thermostaten ein bis nahe an die

¹⁾ Die beträchtlich grössere Schnelligkeit der Anilidbildung, welche Ameisensäure im Verhältniss zur Essigsäure zeigt, hat schon vor längerer Zeit G. Tobias (diese Berichte 15, 2443 [1882]) hervorgehoben.

Marke mit Anilin gefüllter 50 ccm-Messkolben gehängt wurde. Hatte das Anilin die Temperatur angenommen, so wurde mittels einer in $\frac{1}{100}$ ccm getheilten Pipette die nöthige Menge Ameisensäure eingetragen, worauf mit vorgewärmtem Anilin aufgefüllt wurde. Nach erfolgtem Durchmischen wurden 5 ccm herauspipettirt und der Säuregehalt darin durch Titration bestimmt. Dieser Säuregehalt wurde als Anfangsconcentration angenommen, der Zeitpunkt des Herauspipettirens diente als Anfangszeit der Reaction. Die Zeit wurde der grossen Reaktionsgeschwindigkeit wegen in Minuten gezählt. Die angewandte Ameisensäure besass mehreren Titrationen zufolge den Gehalt von 99.5 pCt.

Versuche bei 45°.

Tabelle 14.

5 ccm = 31.62 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Baryt
a = 0.6324

t in Min.	Baryt ccm	k
23	22.19	0.029
44	17.62	0.029
71	13.05	0.032
98	10.39	0.033
196	7.18	0.028
261	5.83	0.027
388	4.32	0.026
458	3.71	0.026

Mittel 0.029

Tabelle 15.

5 ccm = 13.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Baryt
a = 0.27

t in Min.	Baryt ccm	k
20	11.80	0.026
42	10.09	0.029
84	7.88	0.031
106	7.03	0.032
203	4.92	0.031

Mittel 0.030

Ordnungszahl der Reaction n = 1.85.

Versuche bei 55°.

Tabelle 16.

5 ccm = 26.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Baryt
a = 0.524

t in Minuten	Baryt ccm	k
8	20.88	0.061
25	15.06	0.057
50	10.69	0.055
123	5.97	0.053
189	4.37	0.051
313	2.91	0.049

Mittel 0.054

Tabelle 17.

5 ccm = 15.06 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Baryt
a = 0.3012

t in Minuten	Baryt ccm	k
13	12.45	0.054
34	9.29	0.061
71	6.73	0.058
156	4.27	0.054
251	2.96	0.054

Mittel 0.056

n = 2.16.

Der Temperaturcoefficient der Reaktionsgeschwindigkeit ist, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, nicht besonders gross. Ganz ähnlich, wie bei der Esterbildung, scheinen 10° Temperaturzuwachs die Geschwindigkeitsconstante ungefähr zu verdoppeln. Wir haben, um die Reaktionsgeschwindigkeit der Ameisensäure mit derjenigen der anderen Fettsäuren vergleichen zu können, aus den bei 45° und 55° erhaltenen Werthen k_{100} zu berechnen versucht. Wendet man die bekannte Gleichung

$$\log k_t = - \frac{A}{273 + t} + B$$

an, so gelangt man zu dem Ausdruck

$$\log k_t = - \frac{2822}{273 + t} + 7.344.$$

Daraus folgt k_{100} zu 0.6. Da hier aber die Zeit in Minuten, bei den übrigen Säuren jedoch in Stunden berechnet ist, so ist k_{100} noch mit 60 zu multipliciren. Demnach würde also die Geschwindigkeitsconstante der Formanilidbildung 36, also fast tausendmal so gross, wie die Constante der Acetanilidbildung (0.039). Im übrigen ist der extrapolierte Werth 36 nicht als absolut genau zu betrachten. Er soll nur die Grössenordnung der Reaktionsgeschwindigkeit angeben.

8. Ameisensäure in *o*-Toluidinlösung.

Die Bildung des Formo-*o*-toluids wurde in derselben Weise studirt, wie die des Formanilids.

Versuche bei 45° .

Tabelle 18.

5 ccm = 23.65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Baryt
a = 0.473

t in Minuten	Baryt ccm	k
15	21.28	0.016
60	16.87	0.015
90	15.36	0.013
180	11.04	0.014
255	9.19	0.013
350	7.53	0.013
Mittel		0.014

Tabelle 19.

5 ccm = 12.35 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Baryt
a = 0.247

t in Minuten	Baryt ccm	k
67	9.38	0.015
150	7.83	0.016
218	6.88	0.015
275	6.22	0.015
335	5.57	0.015
1215	2.46	0.013
Mittel		0.015

n = 2.07.

Versuche bei 55°.

Tabelle 20.

5 ccm = 23.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Baryt
a = 0.477

t in Minuten	Baryt ccm	k
21	19.32	0.023
38	16.77	0.024
73	13.15	0.023
110	10.79	0.024
205	7.38	0.023
295	6.04	0.021
Mittel		0.023

Tabelle 21.

5 ccm = 12.65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Baryt
a = 0.253

t in Minuten	Baryt ccm	k
32	10.44	0.026
70	8.68	0.026
107	7.43	0.026
200	5.52	0.026
280	4.62	0.025
385	3.92	0.021
Mittel		0.025

$$n = 1.79.$$

Berechnet man wieder in ähnlicher Weise, wie bei den Anilinversuchen, die Reaktionsgeschwindigkeit bei 100°, so erhält man die Minutenconstante 0.19, die Stundenconstante 11.4. Dies ist wieder ungefähr das Tausendfache der Constanten der Acet-*o*-toluidbildung, 0.013. Das Verhältniss der Constanten der Formanilid- und Formo-*o*-toluid-Bildung bei 100° ist 3.16, während das Verhältniss der Acetylirungsconstanten 3 ist. Bei 45° ist das Verhältniss $\frac{0.029}{0.014} = 2.07$, bei 55° $\frac{0.055}{0.024} = 2.3$.

9. Ameisensäure, Anilin und Pikrinsäure.

Abgesehen von der weit grösseren Reaktionsgeschwindigkeit verläuft der Vorgang der Anilidbildung bei Ameisensäure nach denselben Gesetzen, wie bei den höheren Homologen der Fettsäurereihe. Die Reaction ist hier wie dort eine von zweiter Ordnung. Dies gilt aber nur für die Versuche, die, wie die oben mitgetheilten, bei Abwesenheit einer stärkeren Säure angestellt sind. Giebt man zu der Lösung der Ameisensäure Pikrinsäure hinzu, so ergeben sich wesentlich andere Erscheinungen als bei den höheren Homologen.

Der Analogie nach war zu erwarten, dass die Reaction durch den Pikrinsäurezusatz zu einer solchen von erster Ordnung werden müsste, und dass die Geschwindigkeitsconstante ungefähr doppelt so gross würde, als die nach der Gleichung der Reactionen zweiter Ordnung berechnete für die Versuche ohne Zusatz. Die in den Tabellen 22—25 mitgetheilten Ergebnisse zeigen nichts von alledem. In allen vier Versuchsreihen ist die Concentration der Pikrinsäure (c) 0.5.

Eine grössere Concentration anzuwenden, geht leider nicht an, da die Löslichkeit der Säure in Anilin bei der Versuchstemperatur 45° nicht gross genug ist. Die Concentration der Ameisensäure variirt von 0.2741—0.9418.

Tabelle 22.

5 ccm = 13.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Baryt
a = 0.2741 c = 0.5

t in Min.	Baryt ccm	k ₁	k ₂
14	11.95	0.010	0.038
34	10.24	0.009	0.037
83	6.38	0.009	0.051
164	3.21	0.009	0.073
254	2.01	0.008	0.084

Tabelle 23.

5 ccm = 24.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Baryt
a = 0.495 c = 0.5

t in Min.	Baryt ccm	k ₁	k ₂
6	22.49	0.016	0.034
16	19.68	0.014	0.032
31	16.67	0.013	0.032
45	13.7	0.013	0.036
75	10.14	0.012	0.038
140	5.12	0.011	0.054
200	3.51	0.010	0.060

Tabelle 24.

5 ccm = 47.09 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Baryt a = 0.9418 c = 0.5

t in Minuten	Baryt ccm	k ₁	k ₂
7	39.41	0.023	0.029
17	32.93	0.021	0.026
27	27.81	0.020	0.028
38	24.00	0.018	0.026
48	20.58	0.017	0.029
58	18.83	0.016	0.028
105	11.85	0.013	0.030

In allen diesen Versuchsreihen zeigen die nach der Formel erster Ordnung berechneten Constanten k₁ starkes Fallen und um so grössere Werthe, je höher die Concentration der Ameisensäure gewählt ist. Aber auch die Werthe für k₂ (nach der Formel für Reactionen zweiter Ordnung berechnet) zeigen in den beiden Versuchsreihen 22 und 23 keine Constanz, sondern starkes Ansteigen. Hingegen stimmen sie gut überein in der mit der höchsten Concentration ausgeführten Reihe 24, und zwar ergeben sie sich ebenso gross, wie ohne Zusatz von Pikrinsäure. Man sieht also, dass Pikrinsäure nur dann eine beschleunigende Wirkung ausübt, wenn ihre Concentration nicht unter der der Ameisensäure liegt. Sehr deutlich tritt dies in der folgenden Versuchsreihe hervor, die einige Jahre später, als die eben besprochenen, von Hrn. Halfdan Larsen ausgeführt wurde.

Tabelle 25.

5 ccm = 37.4 ccm ¹/₁₀-n. Natron a = 0.748 c = 0.5

t in Minuten	Natron ccm	k ₁	k ₂
5	33.9	0.0198	0.0276
12	30.3	0.0175	0.0261
25	25.2	0.0159	0.0254
60	16.2	0.0140	0.0292
110	11.0	0.0110	0.0292
290	3.8	0.0078	0.0390
410	2.2	0.0069	0.0522

In den fünf ersten Intervallen, in welchen die Concentration der Ameisensäure die der Pikrinsäure überwiegt, hält sich der für reine Ameisensäurelösungen gefundene k₂-Werth constant, um später stark anzusteigen. Eine Erklärung für dieses abweichende Verhalten lässt sich schwer geben. Vielleicht ist die Anilidbildung ohne Zusatz einer stärkeren Säure ein anderer Process, als die Anilidbildung bei Anwesenheit eines anderen Anilinsalzes. Es wäre möglich, dass bei Ameisensäure die erste Art der Anilidbildung mit weit grösserer Schnelligkeit verläuft, als die zweite, sodass die Wirkung der Letzteren erst dann bemerkbar wird, wenn durch Herabsetzung der Concentration die als Reaction zweiter Ordnung verlaufende Umsetzung kleine Geschwindigkeiten annimmt. Dass vielleicht auch bei den übrigen untersuchten Fettsäuren die Anilidbildung gleichzeitig nach zwei verschiedenen Arten verläuft, ist nicht ausgeschlossen. Schon in den Versuchen von Wachs (l. c.) ist ein Anhaltspunkt für diese Auffassung enthalten. Es ist keine völlige Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Concentration des Katalysators (Pikrinsäure, Bromwasserstoffsäure u. s. w.) vorhanden, sondern Erstere steigt langsamer an als Letztere. Ferner besteht bei kleiner Katalysatorconcentration (von 0.25 n. abwärts) nicht mehr völlige Unabhängigkeit der Geschwindigkeitsconstante von der Concentration der Fettsäure, wie dies für eine Reaction erster Ordnung Bedingung ist, sondern es nehmen die k-Werthe etwas zu mit grösserer Concentration der Fettsäure. Macht man die Annahme, dass zwei Reactionen neben einander verlaufen, eine erster Ordnung, unter Betheiligung des Katalysators (c), eine zweiter Ordnung, wie bei Abwesenheit des Katalysators, so ist die Geschwindigkeit des Vorganges durch die Gleichung bestimmt:

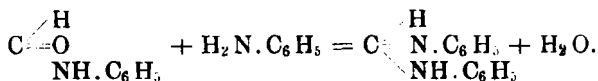
$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)c + k'(a-x)^2.$$

k' ist die bei der Anilidbildung ohne Katalysator gefundene Constante, k hingegen muss erst aus den mit Zusatz einer starken Säure

ausgeführten Versuchen aufgesucht werden. Es hat sich wirklich gezeigt, dass sich mit Hilfe einer derartigen Rechnungsweise viele, wenn auch nicht alle Anomalien in den Versuchen von Wachs zum Verschwinden bringen lassen. Ebenso lässt sich das merkwürdige Verhalten der Ameisensäure bei den zuletzt mitgetheilten Versuchen erklären, wenn man k klein gegen k' annimmt (etwa 0.004 gegen 0.029). Auf diese Verhältnisse soll hier noch nicht näher eingegangen werden. Nur soviel sei bemerkt, dass die Constanten k und k' wohl nicht reine Geschwindigkeitsconstanten sind, sondern Producte solcher mit den Gleichgewichtsconstanten, welche die verschiedenen Zustände der Fettsäuren in dem basischen Lösungsmittel bestimmen. Es dürfte ja wohl eine Fettsäure in Anilinlösung zum Theil als Salz, zum Theil frei enthalten sein, auch die Bildung von Doppelmolekülen könnte nach gewissen Beobachtungen eine Rolle spielen. In derartigen Lösungen scheinen überhaupt recht verwickelte Verhältnisse zu herrschen, wie auch aus noch nicht veröffentlichten Versuchen über Aminolyse hervorgeht.

Als chemisch interessante Thatsache sei noch hervorgehoben, dass bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Anilin bei Anwesenheit von Pikrinsäure die Reaction nicht bei der Bildung von Formanilid stehen bleibt, sondern dass als Hauptproduct Diphenylformamidin, $C_6H_5-NH-C(=O)-NH-C_6H_5$, entsteht. Die Pikrinsäure wirkt also als

energischer Katalysator für den Process:



Bei den höheren Fettsäuren tritt trotz der höheren Versuchstemperatur (100° statt 45°) eine Amidinbildung nicht ein, wenigstens nicht in erheblicher Masse. Bei einem Versuch mit Essigsäure (1-n.) in Anilin bei Anwesenheit von salzsaurem Anilin (0.25-n.) konnten bei einem kürzlich von Hrn. Olaf Udby ausgeführten Versuch ca. 90 pCt. der theoretischen Menge Acetanilid isolirt werden.

Diese Arbeit wurde in der Hauptsache im Jahre 1898 im Heidelberger Universitätslaboratorium ausgeführt. Einige Versuche wurden später im hiesigen Universitätslaboratorium angestellt.

Christiania, im December 1905.