

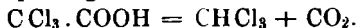
**19. Heinrich Goldschmidt und Robert Bräuer:
Reaktionskinetik der Kohlensäureabspaltung aus Trichloressigsäure in Anilinlösung.**

[Mitgetheilt von H. Goldschmidt.]

(Eingegangen am 22 December 1905.)

In einer schön durchgeführten Arbeit, betitelt: »Die chemische Kinetik der Kohlendioxydabspaltung aus Camphocarbonsäure¹⁾, die auf Veranlassung und unter Leitung von Prof. G. Bredig entstanden ist, behandelt Hr. R. Wilfred Balcom den Zerfall der Camphocarbonsäure in verschiedenen Lösungsmitteln, wie Wasser, Benzol, Alkohol, Aether, Anilin, Phenetol, Heptan, Aceton und Limonen, und er kommt zu dem Resultat, dass die Reaction in den sechs erstgenannten Lösungsmitteln eine solche von erster Ordnung ist. Nun habe ich schon vor langer Zeit gelegentlich meiner Arbeiten über Anilidbildung beobachtet, dass, während die Einwirkung von Essigsäure und ihren Homologen auf überschüssiges Anilin als Reaction zweiter Ordnung verläuft, Trichloressigsäure ein anderes Verhalten zeigt. Misst man nämlich die Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme dieser Säure in Anilinlösung, so zeigen sich alle Eigenthümlichkeiten einer Reaction erster Ordnung²⁾. Ich habe daher Hrn. Robert Bräuer 1898 veranlasst, diese Anomalie näher zu untersuchen. Die Resultate dieser im Heidelberger Universitätslaboratorium ausgeführten Arbeit bilden einen Theil seiner Doctor-Dissertation³⁾. Ich möchte sie hier mittheile, da sie eine vollständige Analogie zu den von Hrn. Balcom gefundenen bilden.

Die Reaction, die sich in einer Anilinlösung von Trichloressigsäure abspielt, ist nämlich nicht eine Anilidbildung, sondern einfach eine Kohlensäureabspaltung:



Dies liess sich in der Weise feststellen, dass zunächst 50 ccm einer 0.49-n. Lösung von Trichloressigsäure in Anilin, die sich in einem mit einem gewogenen Natronkalkrohr versehenen Kölbchen befand, in einem auf 25° angeheizten Thermostaten 273 Stunden lang belassen wurde. Dann wurde Luft durchgeleitet, das Natronkalkrohr

¹⁾ Inaugural Dissertation, Heidelberg 1905.

²⁾ In meiner einzigen Publication über Anilidbildung [H. Goldschmidt und C. Wachs, Zeitschr. für physikal. Chem. **24**, 353] ist diese Beobachtung nicht mitgetheilt. Wohl aber findet sie sich in der Dissertation des Dr. Curt Wachs, Heidelberg 1899.

³⁾ Robert Bräuer, »Ueber Anilidbildung und Nitrirung«. Inaugural-Dissertation, Heidelberg 1899.

gewogen und die noch vorhandene Säure durch Titration bestimmt. Die Concentration der Säure war von 0.49 auf 0.26 gefallen, das Natronkalkrohr hatte um 0.4526 g zugenommen, während theoretisch 0.506 g Kohlensäure abgespalten sein mussten. Der Rest der Lösung wurde so lange auf 45° erwärmt, bis vollständige Umsetzung eingetreten sein musste. Beim Eingiessen der Masse in verdünnte Salzsäure schied sich ein schweres Oel aus, das sich durch seine Eigenschaften und Reactionen als Chloroform erwies¹⁾.

Die Messung der Umsetzungsgeschwindigkeit erfolgte in der Weise, dass die Lösungen der Trichloressigsäure in Anilin in Thermostaten von 25° resp. 45° gehängt wurden. Nach passenden Zeiten wurden Proben von je 5 ccm herausgeholt und in Wasser gegossen. Die Titration erfolgte mit $\frac{1}{10}$ -n. Baryt und mit Phenolphthaleïn als Indicator. Bezüglich der Herstellung der Lösungen sei noch bemerkt, dass es nicht angeht, die Trichloressigsäure direct in Anilin zu lösen, da dabei starke Wärmeentwicklung und theilweise Zersetzung eintritt. Man muss vielmehr Anilin in die wässrige Lösung der Säure eintragen und das auskrystallisirende, trichloressigsäure Anilin in Anilin lösen.

In den folgenden Tabellen sind die bei 25° und 45° ausgeführten Versuche mitgetheilt. n ist die Normalität der Säure, a bedeutet die Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ -n. Baryt, der zum Neutralisiren der in 5 ccm Lösung anfänglich enthaltenen Säure verbraucht wird, a—x ist die nach den Zeiten t (in Stunden¹⁾ angegebene) verbrauchte Zahl ccm. k ist die nach der Formel für Reactionen erster Ordnung berechnete Constante.

a) Versuche bei 25°.

Tabelle 1.

n = 0.49 n = 24.5

t	a—x	k
22	23.39	0.0021
70	20.72	0.0024
141.5	17.87	0.0022
195.3	15.26	0.0024
222.5	13.45	0.0026
	Mittel	0.0023

Tabelle 2.

n = 0.247 a = 12.35

t	a—x	k
3.25	11.75	0.0021
69.75	10.49	0.0023
141.75	8.74	0.0024
195.3	7.53	0.0025
237.3	5.97	0.0030
	Mittel	0.0024

¹⁾ Hr. Prof. P. Jacobson hatte die Liebenswürdigkeit, mich darauf aufmerksam zu machen, dass der Zerfall der Trichloressigsäure in basischen Lösungsmitteln bereits vor längerer Zeit beobachtet wurde. H. Silberstein (diese Berichte 17, 2664 [1884]) hat gefunden, dass Trichloressigsäure, mit Dimethylanilin und ähnlichen Basen, sowie mit Chinolin und Pyridin erwärmt, in Kohlensäure und Chloroform gespalten wird.

b) Versuche bei 45°.

Tabelle 3.

n = 0.487 a = 24.35

t	a - x	k
21	9.04	0.047
28.3	6.53	0.047
46.5	3.06	0.045
94.3	1.61	0.044
Mittel		0.046

Tabelle 4.

n = 0.502 a = 25.10

t	a - x	k
2.5	21.94	0.053
4.5	19.78	0.053
6.5	17.62	0.053
22	8.48	0.049
28.5	6.12	0.049
45.5	2.97	0.047
Mittel		0.050

Tabelle 5.

n = 0.249 a = 12.45

t	a - x	k
3	11.15	[0.037]
6.25	8.89	0.053
9.25	7.98	0.048
23.75	3.71	0.050
33.5	2.61	0.047
54.3	1.00	0.046
Mittel		0.049

Der Vergleich von Tabelle 1 und 2 einerseits, von Tabelle 3, 4 und 5 andererseits zeigt deutlich, dass die Reaction der Kohlensäureabspaltung aus einer Carbonsäure eine Reaction erster Ordnung ist, was in völliger Uebereinstimmung mit Balcom's Versuchen steht.

Der Temperaturcoefficient der Reaction ist ein auffallend hoher. Vergleicht man die Mittelwerthe der Reaktionsgeschwindigkeiten bei 45° und 25° (0.048 und 0.0024), so sieht man, dass bei 20° Temperaturintervall die Geschwindigkeitsconstante verzwanzigfach wird. Der Temperaturquotient für 10° ergibt sich daraus zu 4.47, also beträchtlich höher als bei den meisten übrigen Reactionen. Auch Balcom findet den Quotienten bei der Spaltung der Camphocarbonensäure in wässriger und Benzol-Lösung verhältnissmässig hoch, zu ca. 3, aber bei weit höheren Temperaturintervallen, zwischen 78° und 98°, wobei zu berücksichtigen ist, dass der Temperaturquotient um so kleiner wird, je höher die Versuchstemperaturen liegen.

Der Beobachtung von Balcom, dass Zusatz von Salzsäure zu einer wässrigen Lösung von Camphocarbonensäure ohne Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit ist, können wir ein Analogon zur Seite stellen. Zusatz einer stärkeren Säure zur Anilinlösung der Trichloressigsäure ist ohne grösseren Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit. Wir wählten als Zusatz Pikrinsäure, die, wie schon aus den

Versuchen von Goldschmidt und Wachs hervorgeht, die Geschwindigkeit der Anilidbildung aus Essigsäure und ihren Homologen stark beeinflusst.

Tabelle 6.

Temperatur 25° Pikrinsäure 0.25 n
n = 0.247 a = 12.35

t	a - x	k
20.5	11.85	0.0020
68	9.99	0.0031
141.5	8.74	0.0024
188.5	6.88	0.0031
234.5	5.77	0.0032
Mittel		0.0028

Tabelle 7.

Temperatur 45° Pikrinsäure 0.25 n
n = 0.238 a = 11.9

t	a - x	k
3	10.75	[0.034]
6.25	8.48	0.047
9.25	7.89	0.044
23.25	3.83	0.047
33.50	2.40	0.048
Mittel		0.047

Bei den Versuchen bei 25° ist eine kleine Erhöhung der Constante wahrzunehmen, während die bei 45° erhaltenen k-Werthe vollkommen mit den ohne Pikrinsäurezusatz gewonnenen übereinstimmen.

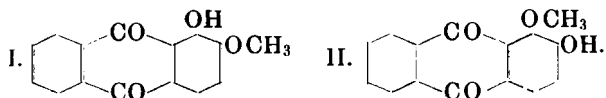
Christiania, December 1905.

20. H. Decker und Ed. Laube:

Zur Constitution der Alizarin-monomethyläther.

(Eingegangen am 27. December 1905.)

Die Constitution des bekannten, zuerst von Schunck dargestellten Alizarinmonomethyläthers vom Schmp. 230—231° und seines Isomeren, des von Perkin in der Wurzel von Oldenlandia umbelata aufgefundenen Aethers vom Schmp. 178—179°, ist niemals definitiv festgelegt worden. Die dritte Auflage von Beilstein, sowie Richter nahmen an, dass Ersterer die Formel II habe, während jetzt umgekehrt nach der Auffassung von Schunck, Marchlewski und Graebe die Formel I für die richtige gehalten wird.



Letztere Auffassung stützt sich hauptsächlich auf die Thatsache, dass beim directen Methyliren des Alizarins nur ein einziger Alizarinmonomethyläther entsteht, während die Darstellung eines Dimethyläthers durch Methyliren bisher nicht gelang. Diese Thatsachen finden, wenn man für den Monomethyläther die Formel I annimmt, durch