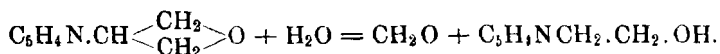


hafte Rothfärbung<sup>1)</sup> und zeigten, wenn auch schwach, den Geruch nach Formaldehyd. Daher war die Abspaltung von Formaldehyd constatirt. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation lieferte ein Goldsalz, welches nach Zusammensetzung und Eigenschaften identisch mit dem Goldsalz des Monomethylolpicolins ist. Es schmilzt bei 104—105°. Die Angabe Ladenburg's<sup>2)</sup>, dass dieses Salz bei 204° schmelze, beruht wohl auf einem Irrthum.

Daher findet beim Erhitzen der anhydridischen Base folgende Reaction statt:



Ein solches Verhalten könnte allerdings auch einer Base zukommen, welche nach der oben erwähnten Formel III constituirte ist, in der also eine Hydroxylgruppe enthalten wäre. Durch Benzoylirung der Base suchten wir diese Gruppe nachzuweisen, jedoch waren die Versuche nach dieser Richtung völlig erfolglos, die Base blieb unverändert. Daher ist wohl die Annahme, dass sie die oben erwähnte Constitution besitzt, berechtigt.

München, den 3. März 1906. Organisch-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

#### 154. Rud. Wegscheider: Ueber Esterbildung.

(Eingegangen am 7. März 1905.)

Die im vorletzten Heft erschienene, gleichbetitelt Abhandlung von H. Goldschmidt und E. Sunde<sup>3)</sup> giebt mir Veranlassung, an dieser Stelle die wichtigsten Ergebnisse einer Untersuchung der Veresterung der Benzoësäure durch alkoholischen Chlorwasserstoff mitzutheilen, die Hr. Dr. A. Kailan in meinem Laboratorium ausgeführt hat und demnächst ausführlicher in den Monatsheften für Chemie veröffentlichten wird.

Im Folgenden bedeuten A die Anfangsconcentration der Benzoësäure, c die Concentration des Chlorwasserstoffs, W die Concentration des Wassers (alles Mole im Liter), a die Anfangsconcentration der Benzoësäure in cem der jeweilig verwendeten Barytlösung für ungefähr 5 cem Lösung, x die zur Zeit t veresterte Benzoësäuremenge in der gleichen Einheit, t die Zeit in Stunden.

$$k \text{ ist } \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}.$$

<sup>1)</sup> M. Jorisson, Journ. de Phys. et de Chim. 6, 167 [1897].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 301, 126.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 39, 711 [1906].

Veranlasst wurde die Untersuchung durch den Umstand, dass  $k$  bei Anwendung grösserer Benzoësäure-Concentrationen in sehr wasserarmem Alkohol nichts weniger als constant war, wie beispielsweise folgender Versuch zeigt:

$$A = 0.7038, c = 0.7548, a = 41.48.$$

$t$	4.4	20.7	26.7	47.3
$a-x$	30.20	12.73	10.38	4.08
$k$	0.0313	0.0248	0.0225	0.0213

Besondere Versuche zeigten, dass die Verseifung des gebildeten Benzoësäureesters zu langsam verläuft, um den Abfall der Constanten zu erklären. Da nun ausserdem der Gang der Constanten in wasserreicherem Alkohol nicht deutlich hervortrat, war klar, dass er im wesentlichen die bereits von Goldschmidt<sup>1)</sup> angegebene Ursache (Wirkung des entstandenen Wassers auf den Katalysator, oder, wie ich lieber sagen möchte, katalytische Verzögerung durch das gebildete Wasser) hat.

Um dies näher zu prüfen, hat es Hr. Kailan unternommen, den Einfluss des Wassers auf die Veresterungsconstante genauer zu ermitteln. Hierbei hat sich herausgestellt, dass die von Goldschmidt<sup>2)</sup> ausgesprochene Proportionalität zwischen  $k$  und  $c$  nur in ungefähr absolutem Alkohol innerhalb der Versuchsfehler besteht:

$c$	0.135	0.155	0.310	0.692	0.777
$k/c$	0.0558	0.0593	0.0567	0.0547	0.0554

Die Versuche beziehen sich auf  $W = 0.037 - 0.040$ . Die Constante ist erheblich höher als die früher von Goldschmidt für »absoluten« Alkohol angegebene<sup>3)</sup>.

Dagegen steigt in wasserhaltigem Alkohol die Constante rascher an als die Chlorwasserstoff-Concentration:

$W = 0.26 - 0.27$			$W = 2.25.$				
$c$	0.217	0.418	0.889	$c$	0.1503	0.3095	0.7472
$k/c$	0.0277	0.0347	0.0383	$k/c$	0.00163	0.00216	0.00387

Dieser Gang der  $k/c$  kann, wie Hr. Kailan mit Recht hervorhebt, durch die Annahme einer einfachen Wasserstoffionen-Katalyse nicht einmal qualitativ erklärt werden. Dieser Befund ist wichtig, weil das neue Versuchsmaterial von Goldschmidt und Sunde (Veresterung von Fettsäuren und von Phenyllessigsäure in absolut-alkoholischer Lösung) mit der Annahme einer einfachen Wasserstoffionen-Katalyse

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2209 [1896].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 3220 [1895].

<sup>3)</sup> Vergl. dazu Goldschmidt und Sunde, diese Berichte 39, 711 [1906]. Vielleicht kommt auch die im Folgenden zu erwähnende Fehlerquelle (Bereitungsart der alkoholischen Salzsäure) in Betracht.

wenigstens qualitativ und bei schwächeren Katalysator-Säuren sogar annähernd quantitativ im Einklang ist<sup>1)</sup>.

Für eine gegebene Chlorwasserstoff-Concentration lässt sich die Abhängigkeit der Geschwindigkeitsconstante vom Wassergehalte des Alkohols darstellen durch  $1/k = \alpha + \beta W + \gamma W^2$ . Diese Form bietet zugleich den Vortheil, dass sie auch bei Berücksichtigung der Aenderung des Wassergehaltes durch die Veresterung eine bequem integrierbare Geschwindigkeitsgleichung giebt. Für  $c = 0,853$  und Wassergehalte bis  $W = 1,15$  ergibt sich z. B.

$$1/k = 20.47 + 28.17 W + 33.34 W^2.$$

Unter Berücksichtigung dieser Abhängigkeit des  $k$  vom Wassergehalt lassen sich die Versuche in annähernd absolutem Alkohol gut als monomolekulare Reaction darstellen, wie folgendes, einen starken Gang der  $k$  aufweisendes Beispiel zeigt:

$$A = 0.6401, c = 0.8585, a = 27.05, W = 0.048 \text{ für } t = 0.$$

t	1.7	6.3	23.75	44.65	68.95
k gef.	0.0319	0.0292	0.0252	0.0232	0.0207
(a-x) gef.	19.20	14.25	5.48	2.01	0.82
(a-x) ber.	19.08	14.13	5.46	2.13	0.74

Rechnungen, die noch nicht völlig abgeschlossen sind, haben gezeigt, dass  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  in einfacher Weise als Functionen von  $c$  darstellbar sind. Demgemäss kann die gesammte Abhängigkeit der  $k$  von  $W$  und  $c$  durch eine verhältnissmässig einfache Function dargestellt werden. Aus Versuchen des Hrn. Kailan an den Amino-benzoësäuren geht ferner hervor, dass die Abhängigkeit des  $k$  von  $c$  und  $W$  bei verschiedenen Säuren verschieden ist.

Hr. Kailan hat ferner eine Fehlerquelle erkannt, welche bei Versuchen in absolutem Alkohol zu beachten ist. Es hat sich nämlich gezeigt, dass eine unter guter Kühlung bereitete alkoholische Chlorwasserstoffsäure höhere  $k$  giebt als eine ohne besondere Vorsicht bereitete. Z. B. wurde für  $W = 0.037$  im ersteren Falle  $k = 0.055$ , im letzteren  $k = 0.050$  gefunden. Auch hier handelt es sich um den Einfluss des Wassers. Wie z. B. aus den Versuchen von Cain<sup>2)</sup> hervorgeht, reagirt Chlorwasserstoff mit Alkohol bei höherer Temperatur ziemlich rasch; dabei wird Wasser gebildet. Wenn also bei der Bereitung des alkoholischen Chlorwasserstoffs Erwärmung eintritt, so ist die stillschweigend gemachte Annahme, dass der Wassergehalt des Alkohols durch das Einleiten von Chlorwasserstoff nicht geändert wird, falsch, und die gefundenen  $k$  beziehen sich thatsächlich auf

<sup>1)</sup> Vergl. übrigens den Hinweis von Goldschmidt und Sunde auf die Zucker-Inversion, diese Berichte 39, 722 [1906].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 751 [1893].

einen Wassergehalt, der etwas grösser ist, als der des verwendeten Alkohols. Bei Versuchen in wasserhaltigem Alkohol fällt diese Fehlerquelle weg.

Auch einen kleinen Einfluss des Benzoësäureäthylesters in annähernd absolut-alkoholischer Lösung hat Hr. Kailan nachgewiesen. Wird nämlich bei der Veresterung von vornherein Ester zugesetzt, so werden die  $k$  etwas kleiner und zeigen einen absteigenden Gang. Diese Erscheinung lässt sich wahrscheinlich durch die Annahme erklären, dass die Geschwindigkeit der Verseifung gegenüber der der Veresterung doch nicht völlig zu vernachlässigen ist, und muss auch ohne anfänglichen Esterzusatz ein mässiges Absinken der Constante bei weit vorgeschrittenem Umsatz bewirken.

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium.

### 155. E. Mohr und Fr. Köhler: Verkettung von Aminosäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 15. März 1906.)

Bei einigen Versuchen, aus Phtalimid, Natronlauge und Natriumhypochloritlösung nach den Angaben des Deutschen Reichs-Patents No. 127138<sup>1)</sup> isatosaures Natrium oder Isatosaureanhydrid darzustellen, erhielten wir ziemlich grosse Mengen eines weissen Natriumsalzes, welches in kaltem Wasser recht leicht, in verdünnter Natronlauge aber auffallend wenig löslich ist. Die dem Natriumsalz entsprechende Säure wurde aus ersterem mittels verdünnter Essigsäure gewonnen und durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol gereinigt. Diese Säure ist die *o*-Amidobenzoyl-anthranilsäure,



welche von Anschütz, Schmidt und Greiffenberg<sup>2)</sup> auf einem ganz anderen Wege dargestellt ist. *o*-Amidobenzoyl-anthranilsäure krystallisirt aus der blauviolett fluorescirenden Benzollösung in büschelig zusammengewachsenen, fast weissen Nadeln, die bei 202—203° schmelzen<sup>3)</sup>. Das Chlorhydrat der Säure (weisse, dünne Nadeln) ist in verdünnter, kalter Salzsäure wenig löslich.

0.2850 g Sbst.: 0.6888 g CO<sub>2</sub>, 0.1192 g H<sub>2</sub>O. — 0.1683 g Sbst.: 16.3 ccm N (21.4°, 759.6 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 65.58, H 4.72, N 10.96.

Gef. » 65.91, » 4.68, » 10.94.

1) Friedländer VI, 156; Chem. Centralbl. 1902, I, 78.

2) Diese Berichte 35, 3478 [1902].

3) Anschütz, Schmidt und Greiffenberg geben 203° an.