

bildet. Nach 30 Tagen war die Reaktion beendet. Das daraus gebildete Pikrat war nicht identisch mit dem vorher erwähnten, so daß die Doppelbindung zwischen der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stellung sich befinden muß. — Das Platinsalz schmilzt bei 204°. —

Wie im theoretischen Teil erwähnt ist, wurde außer diesen Kondensationen mit dem Alkamin Tropin auch mit anderen Alkaminen die Bildung von Alkaminestern bewirkt; so vor allem des  $\beta$ -Chlorpropionylchlorids und des  $\beta$ -Chlorbutyrylchlorids mit Dimethylamino-methyl-diäthyl-carbinol. Hier fand die Reaktion so statt, daß nicht das salzsaure Salz des Alkamins zur Kondensation verwandt wurde, sondern das freie Alkamin. Die Ausführung des Versuchs geschah hierbei so, daß das betreffende Alkamin mit der molekularen Menge des Säurechlorids in ätherischer Lösung zusammengebracht wurde, wodurch das salzsaure Salz des Alkaminesters sofort entstand. Auch diese Alkaminester zeigen genau wie diejenigen, welche das Tropin als basischen Bestandteil haben, die leichte, intramolekulare Salzsäureabspaltung.

Organisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule, Charlottenburg.

### 130. G. Bredig und R. W. Balcom: Kinetik der Kohlendioxyd-abspaltung aus Camphocarbonsäure.

[Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium Heidelberg.]

(Eingegangen am 24. Februar 1908.)

Der Mechanismus und die chemische Kinetik der Abspaltung von Kohlendioxyd aus organischen Stoffen verdient wohl einiges Interesse, weil dieser Vorgang nicht nur in der synthetischen Methodik eine Rolle spielt, sondern auch bei enzymatischen Prozessen wie bei der Gärung<sup>1)</sup>. Aus diesem Grunde hat der eine von uns<sup>2)</sup> die chemische Kinetik solcher Fälle zu bearbeiten begonnen und zwar mit besonderer Berücksichtigung der Katalyse und ihrer Beziehung zur Enzymwirkung, namentlich (vergl. die folgende Abhandlung) bezüglich eventueller stereochemischer Spezifität.

<sup>1)</sup> Vergl. E. Buchner, H. Buchner und M. Hahn, Die Zymasegärung, 1903. J. Meisenheimer, Biochem. Zentralblatt **6**, 1. H. Schade, Biochem. Zeitschr. **7**, 299 (1908). A. Wohl, ebenda **5**, 45. E. Knoevenagel, diese Berichte **36**, 2829 [1903].

<sup>2)</sup> G. Bredig, Ztschr. f. Biochemie **6**, 283.

Eine besonders glatte und gut messend zu verfolgende Kohlendioxydspaltung zeigt die Camphocarbonsäure, deren optische Aktivität auch stereochemische Gesichtspunkte versprach, und auf die wir durch die Arbeit von J. Brühl und H. Schröder<sup>1)</sup> aufmerksam wurden. Durch die Freundlichkeit der Höchster Farbwerke standen uns anfangs größere Mengen *c*-Camphocarbonsäure zur Verfügung, später stellten wir uns dieselbe nach der vortrefflichen Methode von J. Brühl<sup>2)</sup> selbst dar, ebenso wie ihren *l*-Antipoden aus einem von der Firma Schimmel & Co. gelieferten *l*-Campher. Bei raschem Erhitzen zeigten die Säuren einen Schmelzpunkt von 127—128°. Bezüglich aller Einzelheiten sei auf die Dissertation des einen von uns (Ba.) verwiesen<sup>3)</sup>.

#### Chemische Kinetik der Kohlensäure-*abspaltung* in wäßriger Lösung.

Zunächst wurde das Zeitgesetz der Reaktion



im Thermostaten bei konstanten Temperaturen von 78—98° in wäßriger Lösung untersucht.

Die Geschwindigkeit der Reaktion wurde nach raschem Abkühlen der der Proben durch die Titerabnahme der Camphocarbonsäure (wenn nichts anderes angegeben ist, handelt es sich im Folgenden stets um die rechtsdrehende Säure) gegen ungefähr  $\frac{1}{10}$ -*n*. Barytlösung mit Phenolphthalein bestimmt. Vor dem Titrieren mußte natürlich stets das durch die obige Reaktion abgespaltene Kohlendioxyd entfernt werden, was durch einen raschen Strom Wasserstoffgas, das man 10—15 Minuten lang durch die zu titrierende Lösung blies, geschah. Daß dies genügte, wurde durch besondere Versuche festgestellt, ebenso die Unschädlichkeit nicht zu großer Mengen von Campher und von Alkohol, den man vor dem Titrieren zusetzen mußte, um die Lösung homogen zu erhalten. Um Verdampfung und Angriff des Glases möglichst zu vermeiden, wurden die Lösungen der Thermostatentemperatur nur im zugeschmolzenen Röhrchen aus Jenaer »Durax«-Glas ausgesetzt. Daß die Titerabnahme der Camphocarbonsäurelösung wirklich der abgespaltenen Kohlensäuremenge entspricht, wurde noch durch besondere Versuche kontrolliert, bei welchen das entweichende und getrocknete Kohlendioxydgas durch einen langsamen Wasserstoffgasstrom in einen Kaliapparat übergeführt wurde, während in der zurückbleibenden Lösung die gleichzeitige Titerabnahme der Camphocarbonsäure festgestellt wurde.

Wir erhielten so z. B.:

abgespaltenes CO <sub>2</sub>	gewogen	0.0820 g,	aus Titration	ber.	0.0826,
»	»	»	0.0930 »	»	»
					0.0933.

<sup>1)</sup> J. W. Brühl und H. Schroeder, diese Berichte **37**, 2512 [1904].

<sup>2)</sup> J. W. Brühl, ebenda **36**, 1305 [1903].

<sup>3)</sup> R. W. Balcom, Die chemische Kinetik der Kohlendioxydabspaltung aus Camphocarbonsäure. Heidelberg, Diss. 1905 (Verl. Roessler).

Daß die Reaktion keine merklich umkehrbare ist, wurde noch durch Erhitzen von Campher mit Kohlensäure unter Druck im Bombenrohr bis zu 70° festgestellt, wobei nach dem Öffnen des erkalteten Rohres und Verjagung der Kohlensäure in der Kälte keine Bildung von Camphocarbonsäure gefunden werden konnte.

Zu den kinetischen Versuchen wurden je 20 ccm einer ungef.  $\frac{1}{10}$ -n. Camphocarbonsäurelösung in die Einschmelzrohre gefüllt, diese zugeschmolzen und möglichst rasch auf Thermostatentemperatur gebracht<sup>1)</sup>. Es wurden meistens paarweise gleiche Versuchsreihen ausgeführt. Zu gemessenen verschiedenen Zeitmomenten wurden solche Röhrchen aus dem Thermostaten rasch in kaltes Wasser übergeführt, geöffnet und analysiert. Die Messungen ergaben folgendes:

In wäßriger Lösung hat die Zersetzung der Camphocarbonsäure ein kinetisches Zeitgesetz erster Ordnung, (Vergl. Tab. 1).

Tabelle 1.

Temp. des Bades 78.0° $\pm$ 0.10°.			Temperatur des Bades 88.0° $\pm$ 0.10°.		
Zeit in Minuten	Titer	k	Zeit in Minuten	Titer	k
0	22.52		0	20.08	
62	22.22	0.000215	80	18.95	0.000719
235	21.39	0.000220	120	18.59	0.000641
370	20.84	0.000210	200	17.65	0.000645
480	20.45	0.000201	290	16.60	0.000656
1242	17.25	0.000215	370	15.59	0.000684
1790	15.09	0.000224	480	14.06	0.000743
	Mittel = 0.000214			Mittel = 0.000681	
Im Parallelversuch Mittel = 0.000214			Im Parallelversuch Mittel = 0.000657		

Temp. des Bades 98.0°  $\pm$  0.10°.

Zeit in Minuten	Titer	k
0	18.58	
30	17.54	0.00193
90	15.62	0.00193
158	13.61	0.00197
210	12.02	0.00208
280	10.25	0.00217
340	9.06	0.00211
410	7.96	0.00207

Mittel = 0.00204

Im Parallelversuch Mittel = 0.00219

» » » = 0.00213

<sup>1)</sup> Einzelheiten cfr. Balcom l. c.

In obiger Tabelle 1 ist dieses Zeitgesetz für wäßrige Lösungen durch die Konstanz der monomolekularen Geschwindigkeitskonstante  $k$  nachgewiesen.

Um zu prüfen, ob das H-Ion einen katalytischen Einfluß auf unsere Reaktion ausübt, haben wir 2 Versuchsreihen bei 98° mit  $1/10$ - $n$ . Salzsäure als Lösungsmittel an Stelle von Wasser ausgeführt. Wir erhielten die Konstanten  $k = 0.00222$  und  $0.00212$ , während sich in reinem Wasser bei 98° nach Tabelle 1 als Mittelwert ergibt  $k = 0.00212$ . Das Wasserstoffion zeigt also hier keinen katalytischen Einfluß. Ein Analogon hierzu ist der Befund von H. Goldschmidt und R. Bräuer<sup>1)</sup>, daß Zusatz einer starken Säure, wie Pikrinsäure, ohne erheblichen Einfluß auf die Kohlensäureabspaltung aus Trichloressigsäure in Anilinlösung ist. Einen außerordentlichen Unterschied erhält man aber, wenn man anstelle freier Camphocarbonsäure die Zersetzungsgeschwindigkeit ihres Anions, d. h. ihres Natriumsalzes, in wäßriger Lösung bestimmt. Das Salz zersetzt sich viel langsamer als die freie Säure.

So wurde erhalten bei 98.0°

für freie Säure im Mittel . . . . .	$k = 0.00212$
für das ca. $1/10$ - $n$ . Natriumsalz . . . . .	$k = 0.000061$
Im Parallelversuch = 0.000065	

Ein Überschuß von OH'-Ion scheint die Zersetzungsgeschwindigkeit des Salzes nur wenig herabzudrücken. Man erhielt bei den sehr geringen Geschwindigkeiten in diesem Versuche auch wegen des Angriffes des Glases durch das freie Alkali bei der hohen Temperatur 98.0° etwas ungenaue, aber noch einigermaßen brauchbare Werte, und zwar

für $1/10$ - $n$ . Salz mit $1/10$ - $n$ . NaOH im Überschuß . . . . .	$k = 0.00005$
Im Parallelversuch = 0.00004.	

Hervorzuheben ist in Tabelle 1 noch der ziemlich große Temperaturquotient  $\frac{k_T + 10^0}{k_T} = 3.17$  bzw. 3.12. Auch bei der CO<sub>2</sub>-Abspaltung aus Trichloressigsäure in Anilinlösung fanden Goldschmidt und Bräuer den relativ hohen Temperaturquotienten 4.47 pro 10°.

<sup>1)</sup> H. Goldschmidt und R. Bräuer, diese Berichte **39**, 109 [1906].

Chemische Kinetik der  $\text{CO}_2$ -Abspaltung in nichtwäßrigen,  
optisch-inaktiven Lösungsmitteln.

Die Geschwindigkeit der Reaktion wurde auch in anderen, nicht-  
wäßrigen Lösungen gemessen. Die Resultate sind in den Tabellen  
2—4 wiedergegeben.

Tabelle 2.

Benzol als Lösungsmittel.  
Temp. des Bades  $98.0^\circ \pm 0.10^\circ$ .

Zeit in Minuten	Titer = A	Titer = A-x	k
0	1 g Lösung	= 1.163 ccm B	lytlösung <sup>1)</sup>
20	19.48	16.43	0.00853
—	14.88	12.55	0.00852
50	16.46	10.67	0.00867
—	19.61	12.78	0.00837
80	19.05	9.57	0.00861
—	18.93	9.61	0.00848
130	19.77	6.49	0.00857
125	18.53	6.53	0.00835
180	17.97	3.88	0.00852
—	16.93	3.75	0.00838
Mittel			0.00850
Parallelversuch im Mittel			0.00845

Temp. des Bades  $88.0^\circ \pm 0.10^\circ$ .Temp. des Bades  $78.0^\circ \pm 0.10^\circ$ .

Zeit in Minuten	Titer	k	Zeit in Minuten	Titer	k
0	23.24	—	0	22.84	—
30	21.33	0.00286	70	21.32	0.000984
95	17.70	0.00287	137	20.05	0.000951
160	14.70	0.00286	225	18.44	0.000952
200	12.83	0.00297	300	17.14	0.000957
260	10.91	0.00291	322	16.88	0.000939
300	9.71	0.00291	427	15.27	0.000943
361	8.25	0.00287	470	14.53	0.000962
470	6.08	0.00285			
Mittel		0.00289	Mittel		0.000955
Parallelversuch im Mittel		0.00293	Parallelversuch im Mittel		0.000960

<sup>1)</sup> Hier waren die Lösungen nicht einpipettiert, sondern eingewogen, und A stellt daher den anfänglichen Titer (in ccm  $\frac{1}{10}$ -Baryt) A zur Zeit 0, A-x den Titer zur Zeit t für jede Rohrbeschickung einzeln dar.

Temp. des Bades 68.0° + 0.10°.			Temperaturkoeffizient.		
Zeit in Minuten	Titer	k	Temperatur (abs)	k (beob.)	k (ber.)
0	25.91	—	273 + 68.0°	0.000305	—
240	24.06	0.000309	273 + 78.0°	0.000958	0.000986
440	22.72	0.000299	273 + 88.0°	0.00291	0.00298
925	19.53	0.000306	273 + 98.0°	0.00848	0.00850
1187	18.10	0.000302			
1450	16.75	0.000301			
2641	11.32	0.000313			
	Mittel	0.000305			

Wie man aus Tabelle 2 ersieht, ist auch in Benzol als Lösungsmittel das Zeitgesetz der CO<sub>2</sub>-Abspaltung streng erster Ordnung und ist der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit ebenso groß wie in Wasser, nämlich der Quotient  $\frac{k_T + 10^6}{k_T} = 3$ .  $k_{ber.}$  im letzten Teile der Tabelle 2 wurde nach der Formel von van't Hoff-Arrhenius:  $\ln \frac{k_1}{k_2} = B \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}$ , berechnet mit  $B = 14040$ .

Um zu sehen, ob der entstehende Campher einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, wurde bei 88.0° in einem Versuche 0.2 Mol, in einem zweiten Versuche 0.5 Mol. Campher pro Liter von vornherein zugesetzt. Die erhaltenen Konstanten waren  $k = 0.00293$  und  $0.00298$ , also ein Einfluß nicht nachweisbar. Siehe auch Kurve *e* in der Figur später bei Limonen (S. 750).

In ähnlicher Weise wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten auch für Lösungen der Camphocarbonsäure in anderen Lösungsmitteln wie Anilin, Alkohol, Äther, Heptan und Aceton bei 98.0° gemessen.

In Anilin, Alkohol, Phenetol und Äther<sup>1)</sup> erwies sich die CO<sub>2</sub>-Abspaltung der Säure ebenfalls streng als eine Reaktion erster Ordnung, so daß wir folgenden Vergleich, Tabelle 3, der Geschwindigkeitskonstanten in den verschiedenen Lösungsmitteln bei 98.0° erhalten.

In Heptan und Aceton wurde bei 98.0° aus uns vorläufig noch unbekanntem Gründen kein einfaches Zeitgesetz erster oder zweiter Ordnung erhalten, vielmehr zeigen hier die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung mit fortschreitender Reaktion einen er-

<sup>1)</sup> Betreffs der zahlreichen Versuchsdaten sei hier der Kürze wegen nur auf die zitierte Dissertation von Balcom hingewiesen.

heblich steigenden Gang. Wir wollen daher von ihrer Wiedergabe hier vorläufig absehen und begnügen uns mit der Bemerkung, daß die Größenordnung der Reaktionsgeschwindigkeit ungefähr dieselbe wie in Alkohol oder Phenetol ist.

Tabelle 3.  
Temperatur 98.0°

Lösungsmittel	k · 10 <sup>5</sup>
Anilin . . . . .	3250
Alkohol . . . . .	1040
Benzol . . . . .	848
Phenetol . . . . .	736
Äther . . . . .	302
Wasser . . . . .	212

In Alkohol als Lösungsmittel zeigt die Camphocarbonsäure einen hübschen Schulfall einer Reaktionsgabelung, d. h. zweier gleichzeitiger Reaktionen desselben Stoffes, die beide mit einer meßbaren Geschwindigkeit nach einem Zeitgesetz erster Ordnung neben einander sich abspielen. Neben der Kohlensäureabspaltung zeigt nämlich in Alkohol die Camphocarbonsäure noch eine gleichzeitige, bei 98.0° ebenso rasche Titerabnahme durch Äthylester-Bildung. Diese wurde gemessen, indem man nach titrimetrischer Feststellung der noch vorhandenen Camphocarbonsäure-Konzentration den gleichzeitig neben Campher gebildeten Ester dieser Säure durch kurzes Erwärmen mit einer bekannten Menge Natronlauge verseifte und deren Überschuß zurücktitrierte. In der folgenden Tabelle 4 sehen wir so in Kolumne 2 die totale Titerabnahme der Camphocarbonsäure, welche nach Kolumne 3 eine gute, totale Geschwindigkeitskonstante K erster Ordnung aufweist, während in jedem Reaktionsstadium die durch Esterbildung verursachte partielle Titerabnahme der Camphocarbonsäure (Kolumne 4) zu der gleichzeitigen partiellen Titerabnahme derselben infolge Kohlensäureabspaltung (Kolumne 5) in einem konstanten Verhältnis  $\alpha$  (Kolumne 6) steht. Hieraus folgt, daß die Esterbildung (bei dem vorhandenen großen Überschuß des absoluten Alkohols<sup>1)</sup>) ebenso ein Zeitgesetz erster Ordnung mit der Konstante  $k_2$  hat, wie

<sup>1)</sup> Der Alkohol war nur mit Kalk getrocknet, da zur Zeit unserer Versuche der Einfluß einer noch weiteren Trocknung mit Calcium auf Esterbildungsgeschwindigkeiten noch nicht bekannt war. Vergl. H. Goldschmidt und E. Sunde, diese Berichte **39**, 711 [1906]; R. Wegscheider, diese Berichte **39**, 1054 [1906]; G. Bredig und W. Fraenkel, diese Berichte **39**, 1756 [1906].

es für die gleichzeitige Kohlensäureabspaltung mit der Konstante  $k$  gilt. Offenbar ist dann  $K = k + k_2$ .

Die sehr einfache Theorie zweier solcher simultanen Reaktionen erster Ordnung lehrt bekanntlich<sup>1)</sup>, daß

$$\frac{k}{k_2} = \alpha, \quad k = \frac{\alpha K}{\alpha + 1} \quad \text{und} \quad k_2 = \frac{K}{\alpha + 1}$$

ist. In jedem Augenblick der Reaktion ist in unserem Fall die Menge des durch Kohlensäureabspaltung gebildeten Camphers  $x_1$  nahezu gleich der Menge des gleichzeitig gebildeten Esters  $x_2$ , wie man aus Kolonne  $\alpha$  ersieht. Demnach ist die Esterbildungskonstante in diesem Beispiel  $k_2 = 0.0102$  und also, aber wohl nur zufällig, numerisch nahezu gleich der Geschwindigkeitskonstante  $k = 0.0104$  für die nebenhergehende, gleichzeitige Campherbildung unter Kohlensäureabspaltung.

Tabelle 4.

Gleichzeitige Esterbildung und  $\text{CO}_2$ -Abspaltung in absolutem Alkohol bei 98.0°.

Zeit in Minuten	Titer der Säure	$K_{\text{total}}$	Ester-Bildung $x_1$	Entwickelte $\text{CO}_2$ $x_2$	$\frac{x_1}{x_2} = \alpha$
0	20.00				
10	16.26	0.0207	1.83	1.91	1.043
20	13.25	0.0206	3.24	3.51	1.083
30	10.68	0.0209	4.58	4.76	1.035
40	8.74	0.0207	5.62	5.64	1.003
60	5.88	0.0204	7.20	6.92	0.961
80	3.99	0.0202	7.93	8.08	1.019
110	2.31	0.0196	8.74	8.95	1.024
	Mittel	0.0204		Mittel	1.024
Parallelversuch im Mittel		0.0208			

Die chemische Kinetik der Kohlensäureabspaltung optischer Antipoden in optisch aktivem *d*- oder *l*-Limonen als Lösungsmittel.

Wie schon lange bekannt<sup>2)</sup> und aus Tabelle 3 auch für unsere Reaktion ersichtlich ist, hat das Lösungsmittel unter sonst gleichen Umständen meist einen enormen Einfluß auf die chemische Reaktionsgeschwindigkeit, den man heute wohl allgemein auch

<sup>1)</sup> Vergl. Ostwald, Lehrb. der allgem. Chem. (2. Aufl.) II (2), S. 250 [1902].

<sup>2)</sup> Vergl. N. Menschutkin, Ztschr. für physikal. Chem. **6**, 41 [1890]; G. Bredig, Biochem. Ztschr. **6**, 303 [1907].



als einen katalytischen<sup>1)</sup> auffaßt. Da nun die optisch aktiven Camphocarbonsäuren in optisch aktiven Lösungsmitteln, wie z. B. in Limonen, ebenfalls die hier kinetisch gemessene Reaktion der Kohlensäureabspaltung zeigten, so schien uns dieser Fall geeignet, um zu prüfen, ob die Reaktion der Kohlensäureabspaltung aus *d*-Camphocarbonsäure von einem optisch aktiven Lösungsmittel, wie Limonen, in anderer Weise katalytisch in ihrer Geschwindigkeit beeinflusst wird, als wie bei ihrem Antipoden *l*-Camphocarbonsäure. Es sollten mit anderen Worten hier an einem einfachen katalytischen Beispiel von Substrat und Katalysator die spezifischen stereochemischen Unterschiede nachgeahmt werden, die uns dank den Arbeiten E. Fischers<sup>2)</sup> zwischen optischen Antipoden bei ihrem Verhalten gegen die Wirkungen gewisser Enzyme bekannt sind, indem hier die katalytische Wirkung des optisch aktiven Lösungsmittels Limonen auf die optischen Camphocarbonsäureantipoden ähnliche Verschiedenheiten ergeben sollte<sup>3)</sup>, wie sie bei der katalytischen Wirkung der vermutlich auch asymmetrischen Fermente<sup>4)</sup> auf optisch aktive Substrat-Antipoden bekannt sind.

Es wurden Versuche mit *d*- und *l*-Camphocarbonsäure in *d*- und *l*-Limonen ausgeführt, Das *d*-Limonen stammte aus Kümmelöl und siedete bei 175°. Seine Dichte  $D_4^{20}$  war 0.843.

Das *l*-Limonen stammte aus Fichtennadelöl und siedete bei 175°. Seine Dichte  $D_4^{20}$  war 0.832.

Sein spezifisches Drehungsvermögen nach links (99.7°) für Natriumlicht bei 20° war etwas kleiner als das des *d*-Limonens (103.4°) nach rechts. Es ist noch nicht gelungen, ein *l*-Limonen, dessen Linksdrehung so hoch ist wie die Rechtsdrehung des *d*-Limonens, darzustellen.

Für Natriumlicht wurde bei 20° für die Camphocarbonsäuren im 20 ccm-Rohr in Lösungen von 5 g Säure in 50 ccm alkoholischer Lösung gefunden:

Drehungswinkel der *d*-Säure = + 12.8°.

»                    »    *l*-    »    = - 12.8°.

Die Löslichkeit der Camphocarbonsäuren in Limonen bei Zimmertemperatur ist klein, daher wurden die Lösungen durch Erwärmen

<sup>1)</sup> Vergl. W. Ostwald, Über Katalyse. Leipzig 1902 bei Hirzel.

<sup>2)</sup> E. Fischer, Ztschr. für physiol. Chem. **26**, 64 [1898].

<sup>3)</sup> Auch P. Walden, diese Berichte **32**, 1846 [1899], hat einen ähnlichen Versuch mit negativem Resultat gemacht, indem er vergeblich inaktive Ester in optiv-aktivem Medium verseifte.

<sup>4)</sup> E. Fischer, l. c., S. 82; diese Berichte **27**, 2985 [1894].

hergestellt. Aus einer Mischung von Camphocarbonsäure, Limonen und Wasser läßt sich die abgespaltene Kohlensäure durch einen Gasstrom austreiben. Man kann auch eine solche Lösung titrieren.

Die Resultate der kinetischen Versuche bei 98.0° sind in der folgenden Tabelle 5 gegeben.

Tabelle 5.

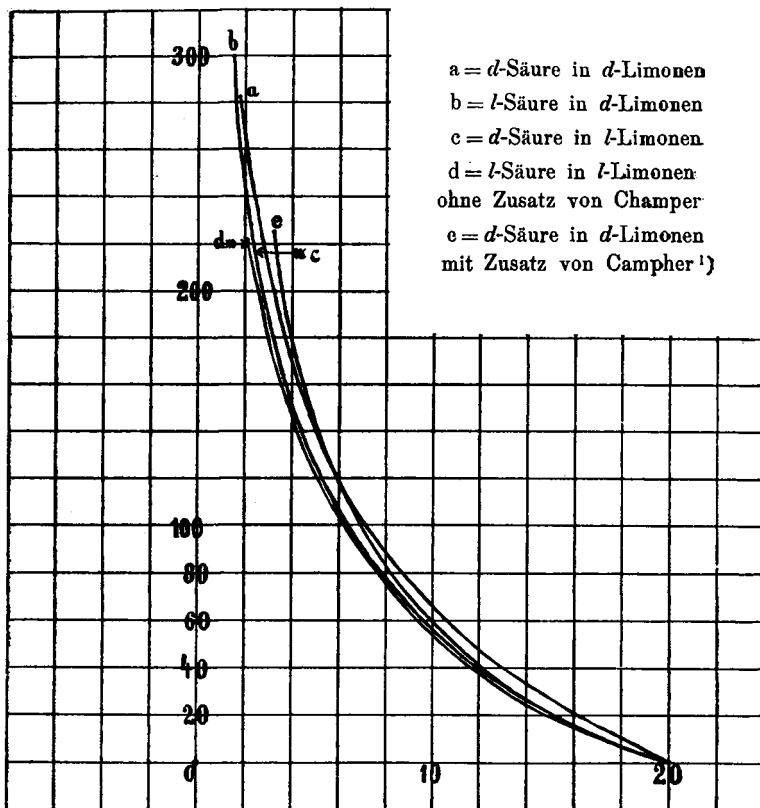
Optische Antipoden im optisch-antipodischen Lösungsmittel.							
<i>d</i> -Camphocarbonsäure in <i>d</i> -Limonen				<i>l</i> -Camphocarbonsäure in <i>d</i> -Limonen			
Temp. des Bades 98.0° ± 0.10°.				Temp. des Bades 98.0° ± 0.10°.			
Zeit in Minuten	Titer	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	Zeit in Minuten	Titer	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>
0	25.05			0	20.12		
30	17.44	0.0121	0.000581	20	15.25	0.0139	0.00079
90	9.27	0.0111	0.000755	50	10.61	0.0128	0.00089
152	5.31	0.0102	0.000977	90	7.01	0.0117	0.00103
160	4.88	0.0112	0.00103	150	4.13	0.0106	0.00128
298	1.81	0.0109	0.00172	220	2.41	0.0097	0.00166
				300	1.55	0.0087	0.00199

<i>d</i> -Camphocarbonsäure in <i>l</i> -Limonen				<i>l</i> -Camphocarbonsäure in <i>l</i> -Limonen			
Temp. des Bades 98.0° ± 0.10°.				Temp. des Bades 98.0° ± 0.10°.			
Zeit in Minuten	Titer	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	Zeit in Minuten	Titer	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>
0	21.36			0	21.61		
20	15.82	0.0150	0.00082	20	16.19	0.0145	0.00078
50	10.99	0.0133	0.00088	51	10.86	0.0135	0.00090
90	7.17	0.0121	0.00103	90	7.28	0.0121	0.00100
150	4.16	0.0109	0.00129	150	4.04	0.0112	0.00133
220	2.44	0.0097	0.00165	220	2.33	0.0101	0.00174

Zunächst ist aus Tabelle 5 zu ersehen, daß im Limonen als Lösungsmittel die Geschwindigkeit der Kohlensäure-Abspaltung aus Camphocarbonsäure weder ein einfaches Zeitgesetz erster Ordnung (Konstante  $k_1$ ), noch ein solches zweiter Ordnung (Konstante  $k_2$ ) besitzt — eine Anomalie, die wir aber nicht der optischen Aktivität des Lösungsmittels zuschreiben können, da sie, wie wir sahen, auch in den inaktiven Medien Heptan und Aceton auftrat. Wenn wir daher die Geschwindigkeiten der vier verschiedenen Lösungsantipoden in Tabelle 5 miteinander vergleichen wollen, müssen wir vorderhand (bis zur speziellen Untersuchung dieses Falles) auf den Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten verzichten, können aber, indem wir die Zeiten von derselben Anfangskonzentration (Titer = 20.00) an rechnen, die später jeweilig noch vorhandenen Säurekonzentrationen als Funktion

der Zeit in Kurven auftragen, die miteinander zusammenfallen müssen, wenn in den 4 stereochemisch verschiedenen Lösungen die Reaktionsgeschwindigkeit dieselbe war. Wie nun unsere so entstandene Figur lehrt, sind wir nicht berechtigt, in diesem Falle



zu behaupten, daß in diesen 4 stereochemisch verschiedenen, aber strukturidentischen Lösungen aus 2 optisch-aktiven Säureantipoden und 2 optisch-aktiven Lösungsmitteln die Reaktionsgeschwindigkeit der Kohlensäure-Abspaltung Verschiedenheiten aufweist, die außerhalb der in diesem Falle nicht ganz unbeträchtlichen Versuchsfehler fielen. Dieses Beispiel ist also zum Nachweis stereochemischer Unterschiede in der katalytischen Wirkung des Lösungsmittels ungeeignet. Überhaupt ist es auffallend, daß solche stereochemische Einflüsse optisch-aktiver

<sup>1)</sup> Auch für diese Kurve sind die numerischen Daten in der zitierten Dissertation gegeben.

»indifferenten« Lösungsmittel auf darin gelöste stereochemische Antipoden bisher in den meisten Fällen nicht nachzuweisen waren, obwohl man danach gesucht hat. So zeigen nach Tolloczko die Traubensäure und die Mandelsäure keine irgendwie erhebliche Neigung, sich in ihre optischen Antipoden spalten zu lassen, wenn man sie zwischen optisch-aktiven Lösungsmitteln durch Ausschütteln verteilt<sup>1)</sup>. Ebenso fanden H. Goldschmidt und H. C. Cooper<sup>2)</sup> die Löslichkeit der Carvoxim-Antipoden in *d*-Limonen nicht merklich verschieden. Auch unser Befund unterstützt also mit Hilfe kinetischer Erscheinungen die Ansicht, daß zwischen gelösten Stoffen und dem Lösungsmittel nicht immer eine besonders deutliche chemische Verbindung in der Lösung vorhanden sein muß<sup>3)</sup>. Es bleibt hier freilich auch noch die andere Annahme offen, daß die stereoisomeren Formen solcher Verbindungen in unserm Falle keine genügend erheblich verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit besitzen. Es müßte dann also die Genauigkeit unserer Methode für diesen Fall noch verschärft werden, um die eventuellen kleinen Unterschiede hier noch zu erkennen, oder wir müssen zum Nachweise stereochemischer Unterschiede in der Katalyse solche katalytische Fälle auffinden, wo eine stärkere chemische Affinität und daher eine stärkere, wenn auch vorübergehende Verbindung zwischen optisch-aktivem Substrat und optisch-aktivem Katalysator (bezw. Lösungsmittel) zu erwarten ist, als sie im obigen Falle zwischen Camphocarbonsäure und ihrem Lösungsmittel Limonen gegeben war. Dies ist dem einen von uns in der Tat in Gemeinschaft mit Hrn. K. Fajans neuerdings gelungen, wovon die folgende Abhandlung berichtet.

---

1) St. Tolloczko, Ztschr. f. physikal. Chem. **20**, 412 [1896].

2) H. Goldschmidt und H. C. Cooper, ebenda **26**, 714 [1898]; vergl. auch Cooper, Amer. chem. Journ. **23**, 255 [1900]; siehe auch D. R. Boyd und P. Jacobson, Dissert. von Boyd, Heidelberg 1896: Einige Versuche zur Bildung von Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

3) Vergl. hierzu den interessanten Vortrag von P. Walden, diese Berichte **38**, 395 [1905], sowie dessen zahlreiche Abhandlungen in der Ztschr. f. physikal. Chem.

---