

285. Georg Senter:
Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung.

(Eingegangen am 8. Juli 1912.)

In Heft. 9 der »Berichte« ist unter obigem Titel eine kurze Mitteilung von B. Holmberg erschienen, welche die Kinetik der Hydrolyse alkylsubstituierter Monohalogen-essigsäuren und die Wichtigkeit solcher Untersuchungen für die Erklärung der Waldenschen Umkehrung behandelt. Da ich in den letzten Jahren ausgedehnte Untersuchungen über dieses Thema ausgeführt habe¹⁾, will ich mir zur Mitteilung Hrn. Holmbergs einige Bemerkungen erlauben und die Resultate noch unveröffentlichter Untersuchungen kurz andeuten.

Hr. Holmberg beginnt seine Mitteilung mit folgenden Worten: »Die Frage, wie und warum Konfigurationswechsel bei Substitutionen an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom häufig eintritt, wurde bis jetzt ausschließlich organisch-präparativ in Angriff genommen.« Das ist nun nicht ganz richtig. Schon vor drei Jahren²⁾ ist von mir gezeigt worden, daß die Ansichten von Walden über die Hydrolyse von alkylsubstituierten Monohalogen-essigsäuren schwerlich in Übereinstimmung mit den Resultaten kinetischer Untersuchungen zu bringen sind. Es ist auch ausdrücklich hervorgehoben worden (S. 1841), daß die Aufklärung der Waldenschen Umkehrung ein Hauptzweck der späteren, schon zum Teil publizierten, kinetischen Untersuchungen war. Die ausführlichere Diskussion ist aber verschoben worden, bis die Resultate von Untersuchungen mit optisch-aktiven Substanzen, welche noch im Gange sind, vorliegen würden. Nun ist in allerletzter Zeit eine wichtige theoretische Diskussion des Mechanismus der Waldenschen Umkehrung von Biilmann³⁾ erschienen, welche sich zum Teil auf die Resultate meiner kinetischen Untersuchungen stützt. Diese Biilmannsche Arbeit ist wohl Hrn. Holmberg bekannt (obwohl von ihm nicht erwähnt), weil sie am 23. April erschienen und die Mitteilung Holmbergs erst am 21. Mai bei den »Berichten« eingegangen ist.

Das Wesentliche der Holmbergschen Mitteilung ist nun Folgendes:

Es ist bekannt, daß, wenn das Natriumsalz einer monobromsubstituierten Säure von Wasser zersetzt wird, äquivalente Mengen von Br⁻-Ion und Säure gebildet werden. Hr. Holmberg hat nun beobachtet, daß in einer wäßrigen Lösung von *l*-monobrom-bernsteinsäurem Natrium das Br⁻-Ion anfangs

¹⁾ Vergl. Soc. **91**, 460 [1907]; **95**, 1827 [1909]; **97**, 346 [1910]; **99**, 95 [1911]. Ph. Ch. **70**, 511 [1910].

²⁾ loc. cit. **95** [1909]. ³⁾ A. **388**, 330 [1912].

viel schneller als die freie Säure gebildet wird. Die von ihm gegebene Interpretierung dieser Beobachtung ist die, daß mit dem Austritt eines Br-Atoms ein β -Lacton gebildet wird, welches nur langsam durch Wasser verseift wird. Es ist aber kein direkter Beweis der Anwesenheit eines Lactons in der Lösung erbracht worden, und es wird die Meinung ausgesprochen, daß es schwer, wenn nicht unmöglich sein wird, das Lacton zu isolieren.

Nun habe ich eine ähnliche Beobachtung im Falle von monobrom-essigsäurem Natrium vor anderthalb Jahren gemacht, und inzwischen ist die Untersuchung nach verschiedenen Richtungen hin quantitativ weitergeführt worden. Die folgenden Zahlen für doppelt-normale und $1/10$ -n. Lösungen, welche am 7. Februar 1911 erhalten worden sind, mögen genügen, die Natur der Resultate zu illustrieren.

Brom-essigsäures Natrium $1/10$. Temp. 49.8°.

Zeit in Stunden . . .	0	1	3	7	25	49	72
ccm $1/50$ -NaOH . . .	0.0	0.25	0.75	2.0	6.1	11.5	16.6
ccm $1/50$ -AgNO ₃ . . .	0.0	0.30	1.15	2.4	7.4	13.9	18.5

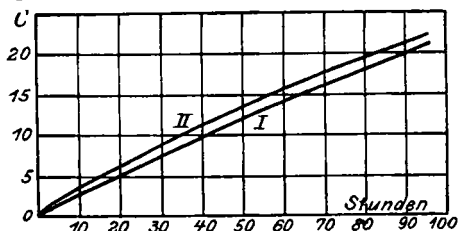
Brom-essigsäures Natrium 2-n. Temp. 49.8°.

Zeit in Stunden . . .	0	0.5	1	2	5	10.5
ccm $1/50$ -NaOH . . .	0.0	0.5	1.75	4.9	19.0	45.5
ccm $1/50$ -AgNO ₃ . . .	2.2	8.7	14.5	25.9	58.7	98.6

Der Reaktionsverlauf wird noch klarer, wenn die Messungen durch Kurven repräsentiert werden.

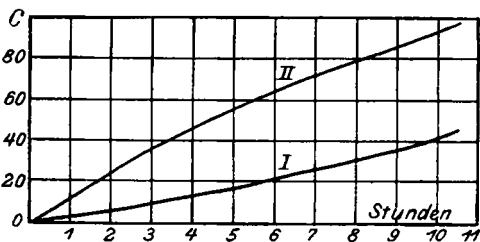
Wie ersichtlich, sind die Verhältnisse ganz ähnlich, wie die von Hrn. Holmberg für brom-bernsteinsäures Natrium erhaltenen. Sie gehen aber viel weiter, indem sie zeigen, (1.) daß ein ausgesprochener Unterschied in der Geschwindigkeit der Br'-Ion- und Säure-Bildung nur in konzentrierten Lösungen zu konstatieren ist, (2.) daß die Reaktion in verdünnter Lösung erster Ordnung ist, aber im ersten Teil der Reaktion mit zunehmender Konzentration mehr und mehr von der ersten Ordnung abweicht.

Fig. 1. Brom-essigsäures Natrium $1/10$ -n.



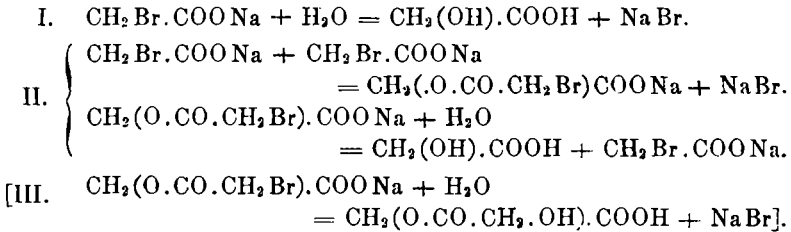
I Natrontitrierung. II Silbertitrierung.

Fig. 2. Brom-essigsäures Natrium 2-n.



I Natrontitrierung. II Silbertitrierung.

In der Deutung dieses Resultats bin ich zu einer ganz anderen Auffassung gelangt, als der von Holmberg vertretenen. Im Falle von brom-essigsäurem Natrium ist anzunehmen, daß der Mechanismus der Reaktion durch folgende Gleichungen dargestellt wird:



In verdünnter Lösung verläuft die Reaktion fast ausschließlich nach der ersten Gleichung¹⁾; mit zunehmender Konzentration kommt die Reaktion II immer mehr in Betracht. Diese Auffassung solcher Reaktionen ist schon vor einem Jahr publiziert worden²⁾. Es kann auch die intermediäre Bildung von Glykolyl-glykolsäure (nach Gleichung III) stattfinden, so daß die Sache ziemlich kompliziert wird.

Die Gründe, die mich zu dieser Auffassung des Reaktionsmechanismus geführt haben, sollen später im Zusammenhang mitgeteilt werden, hier sei nur erwähnt, daß die bis jetzt gewonnenen Resultate deshalb nicht früher ausführlich veröffentlicht wurden, weil unerwartete Schwierigkeiten in der Herstellung der vermuteten Zwischenstufe, der Verbindung $\text{CH}_2(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_2\text{Br}).\text{COONa}$, eintraten. Deshalb ist nur die Verbindung $\text{CH}_2(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3).\text{COOH}$, Acetyl-glykolsäure, dargestellt und die Hydrolyse dieser Säure und ihres Natriumsalzes genau untersucht und mit der direkten beschleunigenden Einwirkung von essigsäurem Natrium auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse von bromessigsäurem Natrium verglichen worden. Die Resultate sind als Stütze obiger Auffassung des Reaktionsmechanismus anzusehen. Auf Grund der Lacton-Hypothese ist es nicht leicht zu verstehen, warum essigsäures Natrium solche Reaktionen beschleunigt.

¹⁾ Dies ist nur als Bruttogleichung anzusehen. Es sind schon Gründe für die Annahme gegeben worden, daß intermediäre Bildung von Lactonen oder mit diesen isomeren Verbindungen stattfindet. loc. cit. S. 1841.

²⁾ P. Ch. S. 1911, 153. Diese Auffassung der Reaktion enthält implicite das Resultat, daß das Br⁻-Ion schneller als die Säure in Freiheit gesetzt wird; sonst wäre es nicht möglich, die Entstehung dieser Zwischenstufe zu konstatieren. Die Veröffentlichung war nicht eine selbständige, sondern wurde nur im Laufe einer Diskussion erwähnt.

Noch eine andere Anwendung obiger Auffassung dieser Reaktionen soll hier Erwähnung finden. Es ist von Schwab in van't Hoff's Laboratorium die Beobachtung gemacht worden, daß die Hydrolyse von chloressigsäurem Natrium in verdünnter Lösung proportional der Konzentration des Salzes verläuft, aber in konzentrierter Lösung schneller als die Konzentration zunimmt. Ähnliche Resultate sind in der letzten Zeit von Holmberg¹⁾ und von Johannsen²⁾ gefunden und vom erstgenannten als durch katalytische Wirkung der Kationen verursacht angesehen worden — eine »Erklärung«, welche den eigentlichen Kern der Sache nicht berührt.

Eine plausible Erklärung der in Frage kommenden Beschleunigung kann nun auf Grund der oben entwickelten Ansichten bezüglich solcher Reaktionen gegeben werden. In den von mir untersuchten Fällen ist die Entstehung der Doppelverbindung — als bimolekulare Reaktion — nur in konzentrierter Lösung von Wichtigkeit, und da solche Verbindungen in wäßriger Lösung ziemlich schnell gebildet und verseift werden, muß die Reaktion in konzentrierter Lösung verhältnismäßig schneller verlaufen.

Diese Annahme der Entstehung und Verseifung von Doppelverbindungen in verhältnismäßig konzentrierten Lösungen ist bis jetzt nur auf die von mir untersuchten einfachen Substanzen, wie chloressigsäures Natrium, angewendet worden. Wie weit sie für die Hydrolyse von komplizierten Substanzen, wie brombernteinsäures Natrium, gilt, sollen erst weitere Untersuchungen zeigen. Gegen die Annahme, daß Lactone sowohl in verdünnten, wie in konzentrierten Lösungen als Zwischenstufe bei der Hydrolyse von Alkalisalzen halogensubstituierter Säuren entstehen, ist nichts einzuwenden; ich habe im Gegenteil, was von Hrn. Holmberg nicht erwähnt wird, vor drei Jahren auf Grund kinetischer Untersuchungen eine ähnliche Auffassung des Reaktionsmechanismus vertreten. Es wurde damals angenommen, daß die intermediären Verbindungen sich sofort mit Wasser verbinden unter Bildung der betreffenden Säuren, und seitdem habe ich keinen Grund gehabt, diese Meinung zu ändern.

Auf die mögliche vorübergehende Entstehung von Doppelverbindungen bei den die Waldensche Umkehrung betreffenden Reaktionen wurde schon von F. P. Frankland³⁾ hingewiesen. Soweit mir bekannt, ist aber hiermit zum erstenmal der Nachweis für die wirkliche Existenz solcher Zwischenverbindungen erbracht worden.

¹⁾ Ph. Ch. **79**, 147 [1912]. ²⁾ *ibid.* **79**, 621 [1912].

³⁾ P. Ch. S. **1911**, 152; vergl. E. Fischer, B. **40**, 495 [1907].

Aus Obigem wird Hr. Holmberg ersehen, wie weit die Lösung dieses Phänomens — welche er, nach seiner Mitteilung zu urteilen, erst vor ganz kurzer Zeit entdeckt hat — schon fortgeschritten ist. Ich bin auf die Sache so genau eingegangen und habe die Daten usw. angeführt, weil Hr. Holmberg seine Mitteilung mit der Bitte schließt, das betreffende Arbeitsfeld möge eine Zeitlang für ihn und seine Mitarbeiter reserviert bleiben. Nach obiger Auseinandersetzung wird er natürlich das nicht mehr verlangen können. Meinerseits steht nichts im Wege, daß Hr. Holmberg die Konsequenzen der Lacton-Hypothese weiter verfolgt.

Ich hoffe, die bis jetzt gewonnenen Resultate ausführlich bald mitteilen zu können.

Diese Arbeit ist zum Teil in Gemeinschaft mit Hrn. Fritz Bulle (jetzt in Straßburg) ausgeführt worden.

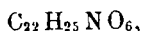
London W., Chemical Department St. Marys Hospital Medical School.

286. Cesare Finzi und Martin Freund: Über die elektrolytische Reduktion des Narkotins.

[Mitteil. aus d. Chem. Inst. d. physik. Vereins u. d. Akad. zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 10. Juli 1912.)

Wie M. Freund und H. Hammel¹⁾ gefunden haben, wird Narkotin, wenn man es in schwefelsaurer Lösung an präparierten Bleikathoden reduziert, in ein Gemisch von Verbindungen übergeführt, von denen nur eine in reinem Zustande mit dem Schmp. 126° erhalten werden konnte. Sie hat die Zusammensetzung



enthält keine Hydroxylgruppen und ist gegen Alkali sehr beständig, während Narkotin dadurch, auf Grund der Lactonbindung, leicht aufgespalten wird. Die Umwandlung des Narkotins in die neue, um ein Sauerstoffatom ärmere Base dürfte sich demnach in folgender Weise vollziehen:

¹⁾ Vergl. Harold Hammel, Inauguraldissertation, Erlangen 1910.