

erde langsam zersetzt wurde. In den Reaktionsprodukten konnte Triphenylmethan niemals nachgewiesen werden. Dagegen ließ sich stets Chloroform durch die Isonitrilprobe nachweisen, selbst wenn das Reaktionsprodukt im Vakuum so hoch erhitzt war, daß freies Chloroform nicht mehr angenommen werden konnte. Nach dem Zersetzen mit verdünnter Salzsäure ließ sich ein Körper ausäthern, der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels krystallinisch zurückblieb, sich aber nach kurzer Zeit unter Harzbildung zersetzte. Ferner ist es leicht ersichtlich, daß bei einer Reaktion zwischen Aluminium-triphenyl und Chloroform, die zu Triphenylmethan oder ähnlichen Kohlenwasserstoffen führt, notwendigerweise Aluminiumchlorid oder wenigstens Phenylaluminiumchloride gebildet werden müssen, die in wäßriger Lösung Chlorion abspalten. Letzteres war aber nach Versetzen mit Salpetersäure bei keiner Phase der Reaktion nachweisbar, weder in der Chloroformlösung, noch nach dem Abdestilliren des Chloroforms. Mit Tetrachlorkohlenstoff traten analoge Reaktionen auf, von denen jedoch keine zum Triphenylcarbinol führte. Es läßt sich hieraus schließen, daß Aluminiumphenyl kaum als Zwischenprodukt bei der Friedel-Craftsschen Synthese auftritt.

Als wir zu einer Lösung von Triphenyl-aluminium in Äther eine solche von Jod fließen ließen, wurde davon so viel entfärbt, als der Bildung von  $\text{AlJ}_3 + 3\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$  entspricht. Auch Zwischenprodukte ließen sich leicht krystallinisch erhalten.

Trotz mehrfacher Versuche konnten wir bisher keine Andeutungen beobachten, daß das Aluminium Phenylverbindungen einer niedrigeren Wertigkeitsstufe bildet. Möglicherweise tritt dies erst bei der Einführung umfangreicherer Gruppen ein.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

### 365. H. C. Biddle: Die organische Säure in der Rolle einer katalytisch wirkenden Substanz.

[Mitteil. aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Universität von Californien.]

(Eingegangen am 6. Juni 1912.)

Unter den mannigfaltigen Erscheinungen der Katalyse, die so oft das Studium der Chemiker in Anspruch nehmen, sind keine anderen Gegenstand von solchem Interesse gewesen als die, welche von der Wirkung der Säuren abhängen. Solche Reaktionen, wie die Inversion des Rohrzuckers und die Verseifung der Ester, sind von Biot, Ostwald und anderen sorgfältig studiert worden.

Diese Forscher haben die zwischen diesen Fällen der Katalyse und der Dissoziation der fraglichen Säure bestehenden engen Beziehungen streng bewiesen. Sie haben das im allgemeinen anerkannte Prinzip begründet, nach welchem die Geschwindigkeit der Reaktion der Konzentration der Wasserstoffionen proportional ist. Heute ist dieses Prinzip ein so wesentlicher Teil unserer Denkgewohnheit geworden, daß, wenn man einen Fall der Katalyse findet, bei dem die Geschwindigkeit mit der Dissoziationskonstante der angewandten Säuren nicht steigt, sondern fällt, man die Richtigkeit der Beobachtung in Zweifel zu ziehen hat.

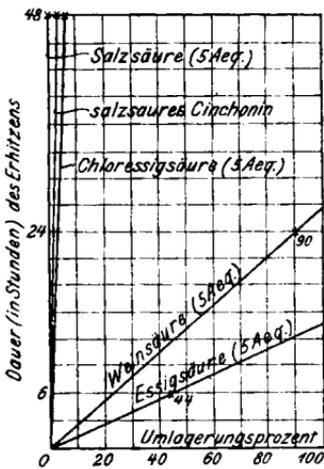
In meiner Untersuchung der Umlagerung von Cinchonin in Cinchotoxin (resp. Chinin in Chinotoxin<sup>1)</sup>), habe ich auf einen unerwarteten Fall der Katalyse aufmerksam gemacht, bei dem die Geschwindigkeit der Umlagerung von der Gegenwart gewisser Säuren abhängig ist, jedoch mit der Konzentration der Wasserstoffionen nicht steigt. Wie ich gezeigt habe, findet diese Umlagerung bis zu einem geringen Grade bei allen monosauren Salzen des Cinchonins (resp. des Chinins) in wäßriger Lösung bei 100° statt, aber die Geschwindigkeit der Umlagerung steigt enorm bei gewissen organischen Säuren von nicht zu großen Dissoziationskonstanten. Bei dieser Katalyse steigt im allgemeinen, wie ich ferner gezeigt habe, die Geschwindigkeit der Umlagerung mit der Abnahme und fällt mit der Zunahme der Dissoziationskonstante der angewandten Säuren<sup>2)</sup>. In der Tat kann die Geschwindigkeit der Umlagerung bei einer Säure von großer Dissoziationskonstante, wie Salzsäure, sich so vermindern, daß sie unter günstigen Bedingungen ganz verschwindet.

<sup>1)</sup> Biddle, Science 32, 486 [1910]; B. 45, 526 [1912]; Am. Soc. 34, 500 [1912].

<sup>2)</sup> In einer kürzlich erschienenen Mitteilung (B. 45, 1447 [1912]) hat Hr. Rabe angedeutet, daß der in »Science« (Bd. 32, 486) abgedruckte Auszug meiner Mitteilung eine andere Auffassung als die oben gegebene vertritt. Er ist zu diesem Schluß infolge des letzten Satzes meines Auszugs gekommen, der wie folgt lautet: »The reaction is of additional interest as presenting a case of catalysis by acids in which the change [das Zunehmen der Umlagerung] is apparently not affected [effected] by the hydrogen ion of the acid present.« Obwohl die Tatsachen meiner Untersuchung und ihre Deutung aus dem vorhergehenden Teile des Auszugs ohne diesen Satz klar sind, möchte ich erwähnen, daß dieser Satz in seiner ursprünglich dem Verleger der »Science« übersandten Form das Wort »effected« und nicht das Wort »affected« enthielt. Der Sinn des berichtigten Satzes stimmt also mit den Tatsachen des vorhergehenden Teils meines Auszugs überein, der ohne Zweifel klar zeigt, daß die steigende Geschwindigkeit der Umlagerung von der Gegenwart organischer

Diese Beziehungen sieht man deutlicher in dem folgenden Temperatur-Umlagerungs-Schema:

Tafel I.



Eine hinreichende Erklärung dieser unerwarteten Katalyse ist nicht ohne viele Schwierigkeiten zu geben. In diesen Fällen ist natürlich durch die hemmende Wirkung der Wasserstoffionen die Möglichkeit gegeben, daß die Umlagerung ihre größte Geschwindigkeit bei einer Substanz erreicht, die in keiner Weise dissoziiert ist; aber solche Substanzen haben, wie ich schon gezeigt habe <sup>1)</sup>, unter den gegebenen Bedingungen eine geringe oder gar keine Wirkung auf Cinchonin (resp. Chinin). So haben wir denn das seltene Phänomen einer Katalyse, deren Geschwindigkeit bei Säuren mit kleiner Dissoziationskonstante steigt und bei Säuren mit großer Dissoziationskonstante fällt.

Die hemmende Wirkung der Wasserstoffionen ist scheinbar nur einer von mehreren, bei dieser Katalyse wirkenden Faktoren. Dies erhellt aus der Wirkung der Säuren mit kleiner Dissoziationskonstante auf alle monosauren Salze des Cinchonins. Wie ich gezeigt habe, erleiden die monosauren Salze des Cinchonins (und zwar ohne Rücksicht auf die Säure des Salzes) eine geringe Umlagerung in Cinchotoxin, wenn man sie in wäßriger Lösung während 48 Stunden auf 100° erhitzt. Wenn man zu einer solchen Lösung eine Säure von kleiner Dissoziationskonstante, z. B. Essigsäure, zusetzt, so läßt sich die Konzentration der in der Lösung befindlichen Wasserstoffionen

Säuren (Substanzen mit bekannter kleiner Dissoziationskonstante) abhängt, und daß das Aufhören der Umlagerung bei gewöhnlichen Mineralsäuren (Substanzen wie Salzsäure und Schwefelsäure von großer Dissoziationskonstante) stattfindet.

Bei dieser Gelegenheit sei es mir auch gestattet, auf eine Andeutung des Hrn. Rabe (B. 45, 1449 [1912]) hinzuweisen, nämlich, ich hätte die Arbeit von Pasteur über die Veränderung der Salzlösungen von Cinchonin und Chinin im Sonnenlicht übersehen. Wenn Hr. Rabe die Güte haben wird, meine Untersuchung (Am. Soc. 34, 511) durchzusehen, so wird er die Worte finden: »The salts of cinchonine and of the cinchona alkaloids in general are profoundly affected by the sunlight—a matter which was noted by Pasteur (C. r. 37, 110) as early as 1853 and to which later Hesse (A. 166, 275) called attention«.

<sup>1)</sup> Biddle, Am. Soc. 34, 510 [1912].

natürlich ein wenig erhöhen. Nach dem, was über die hemmende Wirkung der Wasserstoffionen bekannt ist, sollte man nun denken, daß unter diesen Bedingungen die Umlagerung von Cinchonin in Cinchotoxin wahrscheinlich verzögert werden würde. Tatsächlich findet man aber, wie ich schon gezeigt habe<sup>1)</sup>, daß in solchen Fällen die Geschwindigkeit der Umlagerung enorm steigt, und daß diese Geschwindigkeitssteigerung ohne Rücksicht auf die in dem ursprünglichen Salz enthaltene Säure stattfindet.

*Einfluß der Natur der Säure auf die Katalyse.* Es scheint wohl möglich, daß diese sonderbare Katalyse bis zu einem gewissen Grade von der Natur der bei der Umlagerung wirkenden Säure abhängig ist. Eine weitere Untersuchung der Wirkung anderer Säuren hat diese Vermutung völlig bestätigt. Von Interesse war es, den Einfluß von Substanzen wie Phenol und Borsäure auf die Katalyse zu studieren. Da die Dissoziationskonstanten dieser Substanzen sehr klein sind, konnte man erwarten, daß, in Anbetracht der Wirkung einer Säure wie Essigsäure, bei der Einwirkung von Phenol oder Borsäure die Geschwindigkeit der Katalyse rapid steigen würde. Seltsam genug fanden wir, daß die katalytische Wirkung dieser Substanzen so klein war, daß sie fast vernachlässigt werden konnte. Andererseits zeigt Phosphorsäure<sup>2)</sup> im ersten dissoziierenden Wasserstoffion eine annähernd gleich große Dissoziationskonstante. In diesem Falle konnte man erwarten, daß die Säure einen geringen oder keinen katalytischen Einfluß haben würde. Der Versuch bewies das Gegenteil. Eine Lösung von Cinchonin in Phosphorsäure wurde in einer Konzentration der Wasserstoffionen hergestellt, die der des Alkaloids in Salzsäure gleichwertig war, bei der man bei 100° keine Katalyse bemerkte. Unter den gleichen Bedingungen zeigte die Lösung in Phosphorsäure eine deutliche Umlagerung in Cinchotoxin, und zwar gleicht die Geschwindigkeit der Katalyse derjenigen, mit welcher sie bei einigen organischen Säuren statthat.

Diesen sonderbaren katalytisch wirkenden Einfluß habe ich bis jetzt besonders bei den gewöhnlichen organischen Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Citronensäure und dergl., beobachtet, und in geringerem Maße auch bei Phosphorsäure. Bei diesen Säuren steigt im allgemeinen die Geschwindigkeit der Katalyse mit der Abnahme der Dissoziationskonstanten der angewandten Säuren.

*Geschwindigkeit der Katalyse und molekulare Konzentration der organischen Säure.* Da die Geschwindigkeit der Umlagerung von Cin-

<sup>1)</sup> Am. Soc. **34**, 506 [1912].

<sup>2)</sup> Abbott und Bray, Am. Soc. **31**, 760 [1909].

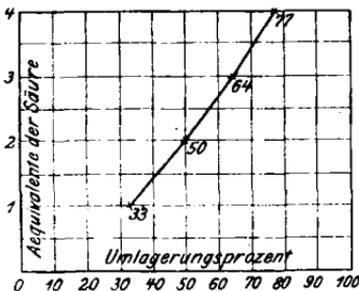
chinin in Cinchotoxin mit der Abnahme der Dissoziationskonstante der angewandten Säuren im allgemeinen steigt, so könnte man erwarten, daß bei diesen katalytisch wirkenden Säuren die Geschwindigkeit der Katalyse mit der Molekularkonzentration der fraglichen Säure steigen würde. Dies ist in der Tat der Fall. Mit anderen Worten, es scheint, daß die Geschwindigkeit der Umlagerung eine Funktion der Molekularkonzentration der angewandten Säure ist.

Essigsäure ist für diese Untersuchung besonders geeignet, da wegen ihrer geringen Dissoziationsfähigkeit, eine Vergleichung gleichwertiger Quantitäten als eine Vergleichung von Molekularquantitäten angesehen werden kann.

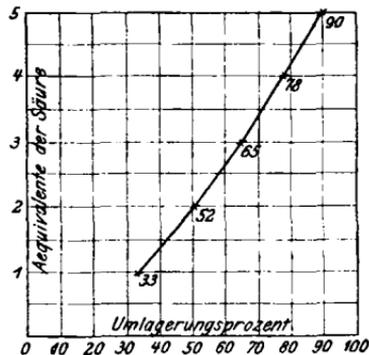
Das beifolgende Schema bringt eine Vergleichung der katalytischen Wirkung verschiedener Quantitäten von Essigsäure auf salzsaures resp. essigsäures Cinchonin. Die Umlagerungsprozente sind auf die Abszissenachse und die gleichwertigen Quantitäten der Essigsäure auf die Ordinatenachse aufgetragen. In allen Fällen wurden 2 g Cinchonin mit 30 ccm Wasser versetzt.

Die Temperatur wurde während 15 Stunden auf 99—100° gehalten. Wenn man die Erfahrung in Betracht zieht, daß bei kleinen Mengen die Beobachtungsfehler sich stets ein wenig vergrößern, so steht scheinbar die Geschwindigkeit der Umlagerung im direkten Verhältnis zu der Molekularkonzentration der Essigsäure.

Tafel II.  
Salzsaures Cinchonin.



Tafel III.  
Essigsäures Cinchonin.



Die Beziehungen dieser Katalyse zur Natur und Molekularkonzentration der organischen Säure erinnern in einigen Punkten an die Entdeckung Loeb's<sup>1)</sup> bezüglich der physiologischen Wirkung gewisser organischer Säuren bei der Bildung der sogenannten Befruchtungsmembran.

<sup>1)</sup> Loeb, Bio. Z. 15, 254 [1909].

Die Untersuchung dieser sonderbaren und unerwarteten Katalyse wird fortgesetzt. Es ist möglich, daß ähnliche Erscheinungen sich außerhalb der Gruppe der als Cinchona-Alkaloide bekannten Substanzen zeigen werden. Im Ganzen hat man bis jetzt ähnlichen Molekular-Veränderungen der anderen Alkaloide wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Durch Untersuchungen in dieser und anderen Richtungen hoffen wir weitere Daten zu erhalten, die vielleicht eine hinreichende Erklärung dieser Katalyse geben können.

#### Zusammenfassung.

1. Gewisse Säuren (hauptsächlich organische Säuren) wirken katalytisch bei der Umlagerung von Cinchonin in Cinchotoxin (resp. Chinin in Chinoctoxin). Bei dieser Katalyse steigt im allgemeinen die Geschwindigkeit der Umlagerung mit Abnahme der Dissoziationskonstante der angewandten Säuren.

2. Die Geschwindigkeit der Katalyse hängt in hohem Grade von der Natur der angewandten Säuren ab.

3. Bei einer katalytisch wirkenden Säure ist die Geschwindigkeit der Katalyse eine Funktion der Molekularkonzentration der angewandten Säure, und zwar steht sie, wie es scheint, in direktem Verhältnis zu der Molekularkonzentration dieser Säure.

Berkeley, Californien.

### 366. S. Tijmstra Bz.: Das Phenyl-natrium-carbonat als Zwischenprodukt der Kolbeschen Salicylsäure-Synthese.

[Antwort an Hrn. C. H. Sluiter.]

(Eingegangen am 6. August 1912.)

Vor einigen Jahren habe ich die Bildung der Oxy-carbonsäuren aus Phenolen und Kohlensäure näher untersucht<sup>1)</sup> und dabei u. a. gefunden, daß z. B. bei der Salicylsäure-Synthese nicht das gewöhnliche Natrium-salicylat entsteht, sondern ein isomerer Körper, die Phenol-natrium-orthocarbonsäure. Es wurde gezeigt, daß das Phenyl-natrium-carbonat schon bei 85° eine Kohlensäurespannung von mehr als 1 Atm. besaß, weshalb eine Bildung dieser Substanz bei Temperaturen oberhalb 85° im offenen Gefäß als ausgeschlossen angesehen wurde. Daß im geschlossenen Rohr das Phenyl-natrium-carbonat sich bilden kann, ist damals nicht nur gar nicht bezweifelt, sondern sofort zugestanden worden, ebenso auch, daß diese Substanz bei höheren Temperaturen sich dann in Phenol-natrium-orthocarbonsäure umlagert.

Wenn Hr. Sluiter dann auch schreibt<sup>2)</sup>: »Die Annahme, daß Phenyl-natrium-carbonat im geschlossenen Rohr bei 120° sich unmittelbar in Natrium-salicylat umlagert, haben Lobry de Bruyn und später Tijmstra<sup>3)</sup> auf

<sup>1)</sup> B. 38, 1375 [1905]; 39, 14 [1906].    <sup>2)</sup> B. 45, 59 [1912].

<sup>3)</sup> Phonetisch ist der Name richtig; nach wie vor schreibe ich mich aber Tijmstra.