

0.1504 g Sbst.: 0.3893 g CO₂, 0.1209 g H₂O. — 0.1260 g Sbst.: 7.6 ccm N (27°, 760 mm).

C₁₃H₁₉NO₂. Ber. C 70.59, H 8.60, N 6.33.

Gef. » 70.60, » 8.94, » 6.62.

Wegen der Zersetzung, die der Alkohol auch in Lösung leicht erleidet, ließ sich weder sein Verhalten zu aromatischen Aminen, noch seine Reduzierbarkeit genau verfolgen; auch durch konzentrierte Schwefelsäure wird er völlig zersetzt. Bei der Oxydation aber lieferte er die bereits bekannte, bei 193° schmelzende *p*-Diäthylamino-benzoesäure, (C₂H₅)₂N.C₆H₄.CO₂H, woraus sich seine von vornherein sehr wahrscheinliche *para*-Struktur ergibt.

Diäthyl-*o*- und -*p*-toluidin liefern in so geringem Umfang Umsetzungsprodukte mit Formaldehyd, daß es wohl kaum möglich sein wird, die entsprechenden Amino-benzylalkohole in greifbarer Menge zu fassen.

390. Bror Holmberg: Verseifung von *l*-Acetyl-äpfelsäure.

(Eingegangen am 30. September 1912.)

In einer kleinen Mitteilung über Waldensche Umkehrungen¹⁾ habe ich die Hypothese aufgestellt, daß die Brom-bernsteinsäure bei ihrem Übergang in Äpfelsäure in neutraler oder alkalischer Lösung zuerst Bromion abspaltet und ein leicht verseifbares Propiolacton-carbonsäure-Anion bildet. Um diese Anschauung für stereochemische Zwecke weiter entwickeln zu können, ist es notwendig, eine möglichst bestimmte Ansicht über den Mechanismus der Verseifung von Lactonen (oder Carbonsäureestern überhaupt) zu haben. In diesem Fall ist es besonders wichtig, zu wissen, ob bei der Verseifung nur das Säureradikal, R₁.CO:O.R₂, oder ob vielleicht auch das den Anschluß zum Kohlenstoffatom des Alkoholradikals vermittelnde Sauerstoffatom, R₁.CO.O:R₂, losgelöst wird. Aus der gewöhnlich betonten Analogie zwischen Alkoholen und Basenhydraten ergibt sich freilich die zweite Möglichkeit, und einige Umsetzungen der Ester sprechen auch für diese Auffassung, aber es ist leicht, Reaktionen aufzuzählen, welche nur mit der ersten Formulierung vereinbar sind, und diese wird wohl zumeist von den Organikern²⁾ vorgezogen, aber auch von physikalisch-chemischer Seite ist sie mitunter vorgeschlagen worden³⁾. Ob

¹⁾ B. 45, 1713 [1912].

²⁾ Siehe z. B. H. Leuchs und E. Gieseler, B. 45, 2120 [1912].

³⁾ van 't Hoff, Vorlesungen, drittes Heft, S. 129 [1900]. — H. Euler B. 33, 3202 [1900]; Ph. Ch. 36, 405 [1901].

der eine oder der andere Reaktionsmechanismus obwalten wird, dürfte von Reagenzien und Versuchsbedingungen abhängen, und es gilt hier zunächst zu entscheiden, wie sich eine Verseifung in saurer oder alkalischer Wasserlösung abspielt.

Da es mir noch nicht gelungen ist, die Propiolacton-carbonsäure oder ein einfaches Derivat derselben zu isolieren, habe ich einige Versuche mit der *l*-Acetyl-äpfelsäure angestellt, in der Hoffnung, durch Untersuchung der Aktivität der bei der Verseifung entstehenden Äpfelsäuren einige Anhaltspunkte für die Beantwortung der aufgestellten Frage zu erhalten. Die Acetyl-äpfelsäure wird aus Acetylchlorid und Äpfelsäure dargestellt; da mithin bei dieser Reaktion das Wasserstoffatom des Alkohol-Hydroxyls substituiert wird, braucht man bei der Darstellung keine Waldensche Umkehrung oder von der Reaktion verursachte Racemisierung zu befürchten. Wird dann die Acetyl-äpfelsäure verseift, so wird auch dabei keine Racemisierung stattfinden, wenn die Verseifung unter Abspaltung des Acetylradikals vor sich geht; wenn aber der ganze Rest $\text{CH}_3\text{CO.O}$ durch Hydroxyl substituiert wird, so kann man ähnliche Verhältnisse erwarten, wie bei der Überführung einer aktiven Halogen-bernsteinsäure in Äpfelsäure, also z. B. entgegengesetzt drehende Äpfelsäuren, je nachdem, ob die Säure in alkalischer oder in eigener Lösung zersetzt wird¹⁾. Wenn auch aus irgend einer Ursache keine Waldensche Umkehrung eintreten würde, so müßte doch der letzte Vorgang unter nachweisbarer Racemisierung vor sich gehen, denn dabei würde ja eine Substitution an dem asymmetrischen Kohlenstoffatom durchgeführt werden²⁾, und eben die substituierten Bernsteinsäuren sind ja ganz speziell zu Konfigurationswechsel-Phänomenen fähig.

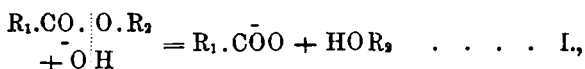
Die Versuche haben indessen ergeben, daß die bei der Verseifung von *l*-Acetyl-äpfelsäure in alkalischer sowohl als in eigener Wasserlösung zurückgebildete Äpfelsäure praktisch dieselbe Drehung wie reine gewöhnliche Äpfelsäure zeigt. Die kleinen Unterschiede im Drehungsvermögen haben kaum etwas zu bedeuten, wenn man bedenkt, daß es nicht möglich ist, die regenerierte Säure direkt ganz rein zu erhalten. Es wäre natürlich möglich gewesen, die Säure in reiner Form darzustellen, aber dabei würde man nicht — jedenfalls nicht ohne große Mühe — sicher darüber sein können, daß nicht die stereochemische Zusammensetzung durch Umkrystallisationen der Säure oder ihrer Salze geändert wird. Es ist also als experimentell festgestellt anzusehen, daß bei Acetylierung von Äpfelsäure und Zurückgewinnen dieser Säure durch alkalische oder saure

¹⁾ P. Walden, B. 32, 1840 [1899].

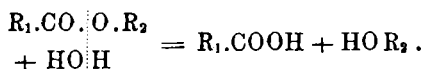
²⁾ Vergl. R. Pickard und J. Kenyon, B. 45, 1592 [1912].

Verseifung keine Umkehrung oder Racemisierung stattfindet, und dies muß also bedeuten, daß das Acetylradikal bei der Verseifung losgelöst wird.

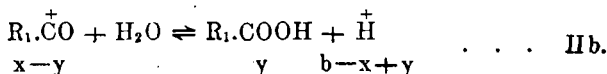
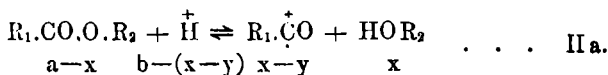
Die alkalische Verseifung eines Carbonsäureesters geht also vor sich gemäß dem Schema:



und für die saure Verseifung könnte man schreiben:



Diese Gleichung gibt aber keinen Ausdruck für die Rolle der Wasserstoffionen bei der Verseifung. Die Wasserstoffion-Katalyse bei dieser Reaktion kann man sich vielleicht in folgender Weise vorstellen¹⁾:



Von dem Gleichgewicht II b darf man annehmen, daß es sich momentan einstellt, und daß es sehr weit nach rechts liegt, oder mit anderen Worten, daß die Konzentration des Acetylkations $(x-y)$ stets außerordentlich klein ist. Die Geschwindigkeit der Verseifung ist dann:

$$\frac{dx}{dt} = C_1(a-x)(b-x+y)$$

oder wenn $x-y$ neben b vernachlässigt wird:

$$\frac{dx}{dt} = C_1(a-x) \cdot b = C_1[\overset{+}{\text{H}}](a-x) \quad \dots (1).$$

Für den Zeitverlauf der entgegengesetzten Reaktion, der Esterifizierung, werden dann die folgenden Gleichungen gelten:

$$-\frac{dx}{dt} = C_2 x(x-y) \quad \dots (2)$$

$$\text{und} \quad y \cdot [\overset{+}{\text{H}}] = K[\text{H}_2\text{O}](x-y) \quad \dots (3).$$

$$\text{Aus (3):} \quad x-y = \frac{y[\overset{+}{\text{H}}]}{K[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$\text{und also} \quad -\frac{dx}{dt} = C_2 \cdot x \frac{y[\overset{+}{\text{H}}]}{K[\text{H}_2\text{O}]};$$

¹⁾ Vergl. van 't Hoff, l. c.

oder weil $x = y$ gesetzt werden kann und die Konzentration des Wassers hier praktisch konstant ist:

$$-\frac{dx}{dt} = C_2 [\overset{+}{H}]. x^2 \quad (4).$$

Im Gleichgewichtszustand gehen Verseifung und Esterifizierung gleich schnell, also:

$$C_1 [\overset{+}{H}](a-x) = C_2 [\overset{+}{H}]x^2$$

oder

$$\frac{x^2}{a-x} = \text{konst.},$$

also die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes. Die Forderung, daß der Katalysator ohne Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts ist, ist also erfüllt.

Was nun die Übereinstimmung zwischen den mit der *l*-Acetyl-äpfelsäure gemachten kinetischen Versuchen und den vorgeschlagenen Gleichungen betrifft, so fordert die Reaktionsgleichung I, daß die alkalische Verseifung bimolekular ist, und die Messungen mit alkalischen Reaktionsgemischen haben auch tadellose Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung gegeben. Beim Arbeiten mit verschiedenen Basen oder verschiedenen Anfangskonzentrationen sind aber ganz verschiedene Geschwindigkeiten erhalten worden. Dies ist insofern von großem Interesse, als hier zum erstenmal dies Phänomen bei der alkalischen Zersetzung eines Carbonsäureesters konstatiert worden ist, aber bei halogensubstituierten Säuren habe ich solche Verhältnisse schon mehrmals beobachtet¹⁾. Da die Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten mit dem Gesamtmetallgehalt des Reaktionsgemisches in Zusammenhang gesetzt werden konnten, habe ich das Phänomen »Kation-Katalyse« genannt. Daß diese Katalyse vielleicht durch Mitwirkung undissoziierter Basenmoleküle zustande kommt — wie G. Bredig²⁾ vorgeschlagen hat —, habe ich mir selber gedacht, aber ich halte es für gleich wahrscheinlich, daß das Wesen des Phänomens darin besteht, daß nicht nur z. B. Acetyl-äpfelsäure-Anionen, sondern auch (und mit verhältnismäßig viel größerer Geschwindigkeit) undissoziierte Salz-moleküle reagieren. Da aber meine Untersuchung über »Kation-Katalyse« noch nicht abgeschlossen ist, möchte ich noch keine definitive Meinung äußern.

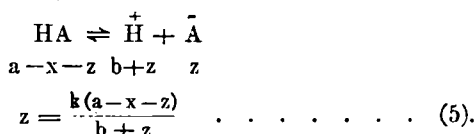
Wenn die *l*-Acetyl-äpfelsäure und ihre Reaktionsprodukte bei Gegenwart einer starken Säure als undissoziiert angesehen werden dürfen, muß die saure Verseifung jener Säure gemäß der Gleichung (1) monomolekular sein, und die Messungen gaben auch für die

¹⁾ Ph. Ch. 79, 147 [1911] und 80, 573 [1912].

²⁾ Z. El. Ch. 18, 539 [1912].

Verseifung bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure ziemlich gute Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung. Die Gleichung (1) fordert aber auch, daß diese Geschwindigkeitskonstanten der Wasserstoffion-Konzentration, also annähernd auch der Konzentration des zugesetzten Chlorwasserstoffs, proportional sind; aber die Abweichungen von der einfachen Proportionalität sind ziemlich beträchtlich, und zwar steigen die Geschwindigkeitskonstanten langsamer als die Wasserstoffion-Konzentrationen.

Die Mitwirkung von undissoziierten Chlorwasserstoff-Molekülen¹⁾ oder von aus der Acetyl-äpfelsäure und ihren Verseifungsprodukten stammenden Wasserstoffionen reicht bei weitem nicht aus, um dies Verhältnis zu erklären, aber es gibt noch eine Möglichkeit zu berücksichtigen, nämlich daß die in kleiner Menge anwesenden Acetyl-äpfelsäure-Anionen bedeutend schneller verseift werden als die undissoziierten Moleküle dieser Säure. Wenn wir der Einfachheit halber nur die primäre Dissoziation berücksichtigen und die Verseifungsprodukte außer Acht lassen, bekommen wir die folgenden Gleichungen, in denen HA statt der Formel der Acetyl-äpfelsäure steht:



$$\frac{dx}{dt} = C'(b+z) \cdot z + C''(b+z)(a-x-z) \quad \dots \quad (6)$$

oder wenn die aus der Acetyl-äpfelsäure stammenden Wasserstoffionen, z, neben denselben, b, aus dem Chlorwasserstoff und die Konzentration des Anions, auch = z, neben der Totalkonzentration, a-x, der Acetyläpfelsäure vernachlässigt werden:

$$\frac{dx}{dt} = C' \cdot b \frac{k(a-x)}{b} + C''b(a-x) \quad \dots \quad (7)$$

$$\frac{dx}{dt} = (a-x)(C''' + C''b) \quad \dots \quad (8) \dots$$

Diese Gleichung fordert auch, daß die saure Verseifung dem monomolekularen Zeitgesetz folgt, und der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstanten und Wasserstoffion-Konzentrationen soll durch die Gleichung

$$C = C''' + C''[\overset{+}{\text{H}}] \quad \dots \quad (9)$$

repräsentiert sein, wie die Versuche auch ergeben.

Wenn die Acetyl-äpfelsäure in eigener Lösung verseift wird, sind die gemachten Approximationen nicht erlaubt, was sich schon dadurch

¹⁾ Z. El. Ch. 18, 539 [1912].

zeigt, daß das monomolekulare Zeitgesetz ungültig ist. Die zur Zeit Null extrapolierte Geschwindigkeitskonstante stimmt jedoch mit der aus (6) berechneten überein. Der Umstand, daß die Acetyl-äpfelsäure zweibasisch und außerdem unsymmetrisch ist, gestattet keine bequeme Prüfung exakterer Gleichungen.

Ein näheres Eingehen auf die zahlreichen, hier gestreiften Fragen aus dem Gebiete der Katalyse ist kaum durch die wenigen, jetzt mitzuteilenden Versuche berechtigt. Bemerken möchte ich nur, daß die Gleichung (3) wenigstens qualitativ die Bedeutung des Wassers bei Esterifizierungen in sehr wasserarmen alkoholischen Lösungen (H. Goldschmidt¹⁾) zum Vorschein kommen läßt.

Experimentelles.

1. Über *l*-Acetyl-äpfelsäure.

Die *l*-Acetyl-äpfelsäure wurde nach der Vorschrift von R. Anschütz²⁾ dargestellt. Aus Acetylchlorid und getrockneter, schwefelsäurefreier Äpfelsäure wurde das *l*-Acetyl-äpfelsäureanhydrid dargestellt und dies Anhydrid nach Rektifikation im Vakuum mit etwas mehr als der berechneten Menge Wasser zersetzt. Die dabei gewonnene Säure war fast völlig rein, indem sie den Schmp. 133—134° und das Äquivalentgewicht 87.5 (ber. 88.0) zeigte. Zur Leitfähigkeitsmessung und kinetischen Versuchen wurde eine Säure verwendet, welche durch Fällen mit Benzol aus Essigesterlösung gereinigt worden war. Bei dieser Behandlung schied sie sich als weißes, grobkristallinisches Pulver aus. Schmp. 134—135°.

0.2048 g verbrauchten beim Titrieren 18.07 ccm 0.1285-n. NaOH.

Äquiv.-Gew. Ber. 88.0. Gef. 88.2.

1.090 g Säure in Wasser zu 10.00 ccm gelöst, zeigten³⁾ im 1-dm-Rohr $\alpha_D = -1^{\circ}10'$, also $[\alpha]_D = -10.71^{\circ}$ und $[M]_D = -18.84^{\circ}$. — 1.294 g Säure mit NaOH neutralisiert und in Wasser zu 25.00 ccm gelöst, zeigten im 2.2-dm-Rohr $\alpha_D = -0^{\circ}10'$, also $[\alpha]_D = -1.46^{\circ}$ und $[M]_D = -2.58^{\circ}$.

Eine Leitfähigkeitsbestimmung wurde in gewöhnlicher Weise bei +25.0° ausgeführt. In der Tabelle bedeutet V die Verdünnung in Liter, μ das molekulare Leitvermögen in $\frac{1}{\text{Ohm}}$, α den Dissoziationsgrad und k die (primäre) Affinitätskonstante; $k = \frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)}$. $\mu_{\infty} = 377$ (geschätzt).

¹⁾ Letzte Mitteilung: Z. El. Ch. 17, 684 [1911].

²⁾ A. 254, 165 [1889].

³⁾ Alle Drehungsbestimmungen sind bei Zimmertemperatur, ca. +18°, ausgeführt.

Tabelle 1.

V . .	16	32	64	128	256	512	1024
μ . .	66.90	91.00	121.0	157.4	199.9	247.8	296.2
$\cdot 100 \alpha$.	17.75	24.14	32.10	41.76	53.04	(65.74)	(78.56)
k . .	0.00239	0.00240	0.00237	0.00234	0.00234	(0.00246)	(0.00281)

$$k = 0.00237.$$

Da die primäre Affinitätskonstante der Äpfelsäure gemäß W. Ostwald¹⁾ = 0.000395 ist, hat also die Einführung der Acetylgruppe statt des Hydroxyl-Wasserstoffs eine beträchtliche Erhöhung des Säurecharakters verursacht.

2. Aktivität der nach alkalischer Verseifung der *l*-Acetyl-äpfelsäure zurückgewonnenen Äpfelsäure.

6 g *l*-Acetyl-äpfelsäure wurden mit Kali neutralisiert und mit noch einem Äquivalent Kali versetzt. Volumen der Lösung ca. 70 ccm. Die Lösung wurde 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und eingedunstet, bis sich Chlorkalium auszuschcheiden begann. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Aceton versetzt, das ausgeschiedene Chlorkalium abfiltriert und die Lösung wieder auf dem Wasserbade eingedunstet, wonach der sirupöse Rückstand im Exsiccator zu einer weißen, halbfesten Masse erstarrte.

Ein Teil davon wurde in Wasser gelöst; 2.00 ccm dieser Lösung verbrauchten zum Neutralisieren 19.12 ccm 0.1285-n. NaOH, 0.1646 g Äpfelsäure entsprechend. 4.00 ccm der Lösung wurden dann mit Ammoniummolybdat, $[(H_4N)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O]$, $\frac{1}{2}$ Mol Molybdat zu einem Mol Säure, versetzt und in Wasser zu 20.00 ccm gelöst. Im 1-dm-Rohr zeigte diese Lösung $\alpha_D = +12^\circ 15'$, also $[\alpha]_D = +744^\circ$.

Die Hauptportion der erhaltenen halbfesten Äpfelsäure wurde mit warmem Essigester extrahiert, und nach Filtrieren und Trocknen der Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium wurde Benzol zugesetzt, wobei sich allmählich die Äpfelsäure als weißes Krystallpulver abschied. Die Säure wurde abgenutscht und im Exsiccator aufbewahrt.

0.2451 g verbrauchten 28.03 ccm 0.1285-n. NaOH.

Äquiv.-Gew. Ber. 67.0. Gef. 68.0.

0.4680 g, mit Ammoniummolybdat wie oben gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr $\alpha_D = +17^\circ 13'$; $[\alpha]_D = +736^\circ$.

¹⁾ Ph. Ch. 3, 370 [1889].

Nach noch einer Krystallisation in derselben Weise zeigte die Säure das Äquivalentgewicht 67.6 und — wie oben bestimmt — die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +745^\circ$.

Für mit einem halben Mol Ammoniummolybdat versetzte *l*-Äpfelsäure fand Gernez¹⁾ $[\alpha]_D^{17} = +740.1^\circ$ bei einer Konzentration von 1.1166 g Säure in 12 ccm Lösung, während ich bei einer Konzentration von 0.4049 g Säure (und $\frac{1}{2}$ Mol Molybdat) in 20 ccm $[\alpha]_D = +765^\circ$ gefunden habe.

3. Aktivität der bei Verseifung von *l*-Acetyl-äpfelsäure in eigener Lösung entstehenden Äpfelsäure.

6 g *l*-Acetyl-äpfelsäure wurden in 50 ccm Wasser gelöst und während 24 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Mittels alkalimetrischer Titrierung wurde festgestellt, daß die Verseifung nach dieser Zeit vollständig war. Die Lösung wurde dann eingedunstet und bei ca. 70° getrocknet, bis Krystalle sich abzuscheiden begannen. Im Exsiccator erstarrte dann die ganze Masse vollständig.

0.1676 g verbrauchten 19.24 ccm 0.1285-n. NaOH.

Äquiv.-Gew. Ber. 67.0. Gef. 67.8.

0.5882 g, mit Ammoniummolybdat wie oben zu 20.00 ccm gelöst, zeigten $[\alpha]_D = +720^\circ$. Durch Fällen mit Benzol aus Essigesterlösung wurde die Säure nicht merkbar reiner, denn danach zeigte sie das Äquivalentgewicht 67.8 und die spezifische Drehung (wie gewöhnlich bestimmt) $[\alpha]_D = +728^\circ$.

4. Kinetik der alkalischen Verseifung der *l*-Acetyl-äpfelsäure.

Die Bestimmungen der Zersetzungsgeschwindigkeit der *l*-Acetyl-äpfelsäure in alkalischen Lösungen wurden genau wie dieselben Bestimmungen mit Dibrom-bernsteinsäure²⁾ ausgeführt. Die Temperatur war bei allen kinetischen Versuchen 25.0° . In den Tabellen bedeutet a die Anfangskonzentration des acetyl-äpfelsauren Salzes in $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ und die Anfangskonzentration der Base in $\frac{\text{g. Äquiv.}}{\text{Liter}}$, x die nach der Zeit t (in Minuten) zersetzte Menge Säure, ebenfalls in $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$, und C_2 die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung, also $C_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(x)}$.

¹⁾ Landolt, Das optische Drehungsvermögen usw., II. Auflage, S. 223 [1898].

²⁾ Ph. Ch. 79, 150 [1912].

Tabelle 2.

Versuch mit Natron. $[\text{Na}]^+ = 0.1016$.
 $a = 0.03387$.

t	x	a - x	C_2
25	0.00581	0.02806	0.244
60	0.01125	0.02262	0.245
160	0.01929	0.01458	0.244
360	0.02514	0.00873	0.236

$$C_2 = 0.242$$

Tabelle 3.

Versuch mit Natron.

$[\text{Na}]^+ = 0.05080$. $a = 0.01693$.

t	x	a - x	C_2
65	0.00290	0.01403	0.188
160	0.00584	0.01109	0.194
330	0.00878	0.00815	0.193
720	0.01180	0.00513	0.189

$$C_2 = 0.191$$

Eine Zusammenstellung der gefundenen Geschwindigkeitskonstanten nebst entsprechenden Metallion-Konzentrationen zeigt

Tabelle 7.

$[\text{Na}]^+$	0.1016	0.05080	
C_2	0.242	0.191	
$[\text{ba}]^+$	0.1016	0.05080	0.02541
C_2	1.045	0.782	0.635
d	0.421	0.300	

Tabelle 4.

Versuch mit Baryt.

$[\text{ba}]^+ = 2 [\text{Ba}]^{++} = 0.1016$. $a = 0.03387$.

t	x	a - x	C_2
11	0.00962	0.02425	1.06
20	0.01405	0.01982	1.05
40	0.01987	0.01400	1.05
80	0.0247	0.00900	1.02

$$C_2 = 1.045$$

Tabelle 5.

Versuch mit Baryt. $[\text{ba}]^+ = 0.05080$.

$a = 0.01693$.

t	x	a - x	C_2
12	0.00231	0.01462	0.778
30	0.00486	0.01207	0.793
60	0.00749	0.00944	0.781
130	0.01068	0.00625	0.776

$$C_2 = 0.782$$

Tabelle 6.

Versuch mit Baryt. $[\text{ba}]^+ = 0.02541$.

$a = 0.00847$.

t	x	x - x	C_2
30	0.00117	0.00730	0.631
60	0.00210	0.00637	0.649
140	0.00361	0.00486	0.626
360	0.00558	0.00289	0.633

$$C_2 = 0.635$$

In allen bis jetzt untersuchten Fällen von Metallion-Katalyse konnte der Zusammenhang zwischen Metallion-Konzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten durch die empirische Gleichung $C_2 = \left(\frac{[\text{M}]^+}{[\text{M}]_2} \right)^d$ dargestellt werden, aber, wie Tabelle 7 zeigt, ist diese Gleichung hier nicht verwendbar. Die Annahme, daß auch die Umsetzung undissoziierter Salzmoleküle berücksichtigt werden muß, führt für eine einbasische Säure und eine einsäurige Base zu dem linearen Zusammenhang: $C = A + B[\text{M}]^+$, und diese Gleichung¹⁾ ist auch für

¹⁾ Zu derselben Gleichung kommt man, wenn undissoziierte Moleküle einer einsäurigen Base neben den Hydroxylionen reagieren!

diesen etwas komplizierteren Fall approximativ gültig, indem die gemäß der Gleichung $C = 0.502 + 5.45 \cdot [\text{ba}]^+$ berechneten Geschwindigkeitskonstanten mit den gefundenen übereinstimmen, wie Tabelle 8 zeigt.

Tabelle 8.

$[\text{ba}]^+$	= 0.1016	0.05080	0.02541
C_2 gef.	= 1.045	0.782	0.635
C_2 ber.	= 1.056	0.779	0.640

5. Verseifungsgeschwindigkeit der *l*-Acetyl-äpfelsäure in neutraler Lösung.

Eine Lösung von neutralem acetyl-äpfelsaurem Natrium war 0.0508-molar. Nach 260 Stunden waren 1.4 %, nach 500 Stunden 2.3 % zersetzt.

In einer Lösung von neutralem acetyl-äpfelsaurem Barium waren bei derselben Anfangskonzentration nach denselben Zeiten 1.4 bzw. 2.2 % zersetzt.

In neutraler Lösung wird also die *l*-Acetyl-äpfelsäure außerordentlich langsam verseift, und die Verseifungsgeschwindigkeit ist dabei unabhängig von der Art der anwesenden Metallionen. Da die alkalische Verseifung streng bimolekular ist, hat man keine Ursache, eine Lactonbildung als Zwischenphase anzunehmen. Der folgende Versuch bestätigte auch, daß kein Lacton gebildet wird: Eine Lösung, die in Bezug auf neutrales *l*-acetyl-äpfelsaures Natrium 0.294-molar war, zeigte nach den Zeiten t_s (in Stunden) im 2.2-dm-Rohr die Drehungen α :

t_s :	0	4	21	93	187
α :	- 0° 10'	- 0° 10'	- 0° 9'	- 0° 10'	- 0° 10'

Wäre etwas Lacton gebildet worden, müßte sich dies durch Änderung des Drehungsvermögens kenntlich gemacht haben.

6. Kinetik der sauren Verseifung der *l*-Acetyl-äpfelsäure.

In den folgenden Tabellen bedeutet a die Anfangskonzentration der *l*-Acetyl-äpfelsäure in $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ und b die Konzentration des zugesetzten Chlorwasserstoffs in $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$, $a - x$ ist die nach der Zeit t_s (in Stunden) noch vorhandene Menge *l*-Acetyl-äpfelsäure und C_1 die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung: $C_1 = \frac{1}{t_s \cdot 0.4343} \cdot \log \frac{a}{a - x}$.

Tabelle 9.

$$a = 0.04483. \quad b = 0.08966.$$

t_n	$a - x$	C_1
24	0.03769	0.00723
73	0.02631	0.00730
121	0.01839	0.00736
191	0.01107	0.00732
287	0.00549	0.00732

$$C_1 = 0.00731$$

Tabelle 11.

$$a = 0.05940. \quad b = 0.02970.$$

t_n	$a - x$	C_1
48	0.05131	0.00305
120	0.04105	0.00308
192	0.03292	0.00307
311	0.02276	0.00308
503	0.01219	0.00315

$$C_1 = 0.00309$$

Tabelle 10.

$$a = 0.06157. \quad b = 0.06157.$$

t_n	$a - x$	C_1
24	0.05425	0.00527
72	0.04196	0.00532
148	0.02753	0.00544
244	0.01605	0.00551
364	0.00823	0.90553

$$C_1 = 0.00541$$

Tabelle 12.

$$a = 0.05240. \quad b = 0.$$

t_n	$a - x$	C_1
184	0.04115	0.00131
354	0.03332	0.00128
546	0.02672	0.00123
788	0.02062	0.00118

$$C_1 = 0.00135$$

(extrapoliert)

Daß die Geschwindigkeitskonstanten nicht proportional den Wasserstoffion-(Chlorwasserstoff-)Konzentrationen sind, zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 13.

C_1 ber.	$[H^+]$	C_1	$\frac{C_1}{[H^+]}$
0.00736	0.08966	0.00731	0.0815
0.00539	0.06157	0.00541	0.0879
0.00315	0.02970	0.00309	0.1040

Mit den Werten $C''' = 0.00106$ und $C'' = 0.0703$ wird Gleichung (9): $C_1 = 0.00106 + 0.0703 [H^+]$, und die nach dieser Gleichung berechneten C_1 -Werte sind unter C_1 ber. aufgeführt.

Berücksichtigen wir die elektrolytische Dissoziation, so berechnet sich aus derselben Gleichung für die Verseifung der *l*-Acetyl-äpfelsäure in eigener Lösung $C_1 = 0.00142$ bei der Konzentration $a = 0.05240$ (Tabelle 12).

Lund, Universität, September 1912.

Nachtrag:

Die im 12. »Berichte«-Hefte S. 2318 erschienene Abhandlung von G. Senter veranlaßt mich zu bemerken, daß die knappe Form meiner Mitteilung »Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung« (B. 45, 1713, [1912]) und der Mangel an Zitaten mir wegen des vorläufigen Charak-

ters dieser Mitteilung hinreichend berechtigt schien. In meiner zur gleichen Zeit verfaßten, im Juni an die Redaktion der Zeitschr. f. phys. Chem. eingesandten und neulich erschienenen »Kation-Katalyse. II« habe ich hoffentlich Hrn. Senter genug zitiert.

Zu der Annahme von Lactonen als Zwischenprodukte bei der Hydrolyse halogensubstituierter Säuren bin ich völlig unabhängig von Hrn. Senter's Untersuchungen und Spekulationen gekommen, denn als ich die Itadibrombrenzweinsäure auf »Kation-Katalyse« prüfen wollte, fand ich, daß Halogenion-Produktion und Alkaliverbrauch nicht gleich schnell verliefen, und da in dieser Säure ein Bromatom in γ -Stellung sitzt, war ja eine vorübergehende Lactonbildung sehr plausibel. Da Hj. Johansson kurz vorher bei der Brom-bernsteinsäure (eine ausführlichere Mitteilung darüber hat Hr. Johansson vor einigen Wochen an die Zeitschr. f. phys. Chem. eingesandt) und ich selber etwas später bei der α -Brom-buttersäure (»Kation-Katalyse. II«) monomolekulare Reaktionsverläufe gefunden hatten, ergab sich ja die Ausdehnung der Lacton-Hypothese auch auf β - und α -Säuren von selbst. Die Existenz eines Äpfelsäure-lactons ist übrigens sehr wahrscheinlich, weil bekanntlich schon Dimethyl- (Baeyer und Villiger) und Trimethyl-äpfelsäurelactone (Komppa) dargestellt worden sind.

Ein näheres Eingehen auf die von Hrn. Senter geäußerten Meinungen scheint nicht angemessen, ehe seine ausführlichere Mitteilung erschienen ist, denn er dürfte selber beim ruhigeren Nachdenken und beim Fortsetzen seiner Versuche finden, daß einige seiner Aussprüche zu generell sind.

Lund, 12. Oktober 1912.

391. C. H. Sluiter: Das Phenyl-natrium-carbonat als Zwischenprodukt der Kolbeschen Salicylsäure-Synthese.

[Antwort an Hrn. S. Tijnstra Bz.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1912.)

Meine Versuche¹⁾ über die Zersetzung des Diphenyl-carbonats mit Natriumhydroxyd beweisen tatsächlich nur, daß Phenyl-natriumcarbonat sich umlagern kann in Natriumsalicylat. Wenn man annimmt, daß bei der Salicylsäuresynthese unter hohem Druck nach Schmitt sich Phenyl-natrium-carbonat bildet, so beweisen meine Versuche auch, daß dieses ein wirkliches Zwischenprodukt sein kann und nicht etwa ein Nebenprodukt, das sich an der eigentlichen Salicylsäuresynthese nicht beteiligt.

¹⁾ B. 45, 59 [1912].