

Triacetyl-theobromin-rhamnosid, $C_7H_7O_2N_4 \cdot C_6H_8O_4(C_2H_3O)_3$.

4 g scharf getrocknetes Theobromin-silber wurden mit einer Lösung von 5 g Acetobrom-rhamnose in 40 g Xylol 5 Minuten unter öfterem Schütteln gekocht. Die heiß filtrierte Flüssigkeit schied beim Erkalten eine geringe Menge Theobromin ab. Aus der abermals filtrierten und mit der 4—5-fachen Menge Petroläther versetzten Lösung fiel ein dicker Sirup, der beim Auslaugen mit etwa 40 ccm Äther zum größten Teil in Lösung ging, während ein fester Teil zurückblieb. Dieser wird in wenig warmem Alkohol gelöst; scheidet sich dabei wieder etwas Theobromin ab, so muß man heiß filtrieren; beim Erkalten fällt das Triacetyl-theobromin-rhamnosid krystallinisch aus. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es kleine, glänzende Blättchen. Leider betrug die Ausbeute an reiner Substanz nur 0.2—0.3 g.

0.1512 g Subst. (im Vak. über P_2O_5 getr.): 0.2774 g CO_2 , 0.0712 g H_2O .
0.1473 g Subst.: 16 ccm N (17.5°, 759 mm über 33-proz. KOH).

$C_{19}H_{24}O_9N_4$ (452.23). Ber. C 50.42, H 5.35, N 12.39.

Gef. » 50.04, » 5.27, » 12.60.

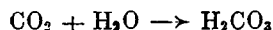
Die Substanz schmilzt gegen 222° (korr.) zu einer trüben, braunen Flüssigkeit, die beim weiteren Erhitzen schwarzbraun und gegen 250—260° klar wird. Sie löst sich ziemlich leicht in warmem Alkohol, schwerer in Essigäther und sehr schwer in Äther. Sie reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen stark.

169. A. Thiel und R. Strohecker: Die Dynamik der Zeitreaktion zwischen wäßriger Kohlensäure und Basen.

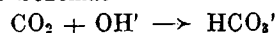
Aus der Abteilung für Physikalische Chemie beim Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 14. März 1914.)

Die Beobachtung, daß die langsame Neutralisation wäßriger Kohlensäure mit starken Basen wesentlich rascher erfolgt, als mit schwachen bei gleicher Konzentration, hat den einen von uns veranlaßt, die ursprünglich gemachte Annahme, das Tempo der genannten Zeitreaktion werde durch die Geschwindigkeit der Hydratation des Kohlendioxyds:



angegeben, fallen zu lassen und durch die Annahme einer (praktisch irreversiblen, bimolekularen Reaktion zwischen Kohlensäure-anhydrid und Base im Sinne des Schemas



zu ersetzen ¹⁾.

¹⁾ B. 46, 869 [1913]. Siehe auch F. Auerbach, B. 38, 2835 [1905].

Es war also zu prüfen, ob die Reaktion tatsächlich in dieser Weise verläuft. Wir berichten nunmehr über die Ergebnisse von Versuchen, die diesem Zwecke dienen sollten.

Wir haben dabei die folgende Methodik angewandt:

Es sollte ermittelt werden, in welcher Weise die in jedem Augenblick verbrauchte Menge von Kohlendioxyd (wir wissen jetzt, daß das in wäßrigen Lösungen vorhandene Kohlendioxyd zu über 99 % frei ist) und von Base (oder richtiger von OH') mit der Konzentration dieser Reagenzien zusammenhängt. Da die in jedem Augenblick noch vorhandene OH' -Konzentration, falls über die Art der Reaktionsprodukte Klarheit herrscht, die Konzentration des unverbrauchten CO_2 mitbestimmt, so genügte es, die zeitliche Veränderung der ersteren Größe messend zu verfolgen. Nun verläuft unsere Reaktion außerordentlich rasch, selbst in der Nähe des Gefrierpunktes. Es kam mithin nur eine Methode in Betracht, die schnell und doch genügend genau zu messen gestattete. Wir entschieden uns für das in neuerer Zeit mehrfach ausgezeichnet bewährte Verfahren der coloroskopischen Bestimmung der »Säurestufe«. Dieses beruht auf der Vergleichung des Farbtons einer mit Hilfe eines geeigneten Indicators angefärbten Versuchslösung mit einer Farbskala, die man durch Anfärbung von Standardlösungen bekannter, in zweckmäßiger Weise abgestufter H' -Konzentration herstellt. Die »Säurestufe« einer solchen Vergleichslösung ist der negativ gerechnete Exponent ihrer H' -Konzentration (in Normalitäten), wenn man diese als Zehnerpotenz mit ganzem oder gebrochenem Exponenten darstellt. Die Säurestufe 7 ist also (bei 25°) diejenige einer neutralen Lösung, in der bekanntlich dann $[\text{H}'] = [\text{OH}'] = 10^{-7} \text{ n}$ ist. Da für das Spaltungsgleichgewicht des Wassers die Beziehung gilt

$$[\text{H}'] \cdot [\text{OH}'] = K_w,$$

so ist, falls man K_w bei der Versuchstemperatur kennt, mit der Säurestufe auch die Konzentration des Hydroxyl-Ions,

$$[\text{OH}'] = \frac{K_w}{10^{-\text{Stufe}}}$$

gegeben.

Gießt man eine Kohlensäure-Lösung zu einer angemessenen Menge einer Basenlösung, so reagiert die Mischung im Anfang natürlich am stärksten alkalisch, nimmt dann nach und nach an Alkalität ab, wird neutral und schließlich eventuell sogar zunehmend sauer. Sie durchläuft also eine größere Anzahl von Säurestufen, von tieferen (mit der höheren Nummer, aber kleineren H' -Konzentration) beginnend und zu höheren (mit der niederen Nummer, aber größeren H' -Konzentration) fortschreitend. Es werden mithin, wenn man mehrere identisch zu-

sammengesetzte Mischungen ansetzt und jede mit einem andern Indicator färbt, zuerst die Indicatoren mit tiefem (bei tieferen Säurestufen liegendem) »Umschlagsniveau« umschlagen, weiterhin fortlaufend immer diejenigen, deren Umschlagsniveau die nächsthöhere Lage hat. Das läßt sich sehr leicht feststellen, wenn man geeignete Indicatoren auswählt¹⁾. Man erhält so einen sehr lehrreichen und anschaulichen Demonstrationsversuch.

Zur Messung verfahren wir so, daß wir zu einer bestimmten Menge titrierter Lauge die (ebenfalls titrierte) Kohlensäure-Lösung rasch zugossen und die Zeit bestimmten, die bis zur Erreichung einer geeigneten Säurestufe verging. Als Indicator verwandten wir das vortrefflich brauchbare α -Naphthol-phthalein. Für unsere Zwecke war ein ziemlich unreines, stark braunes (die reine Substanz ist hellrosa) Produkt von Kahlbaum noch geeigneter, als das reine Phthalein, da es besonders gut erkennbare Zwischenfarben mit starker Gradation gab. Wir fanden es zwischen den Stufen 8 und 7 am vorteilhaftesten.

Da es auch bei großer Übung recht schwierig ist, völlige Identität zweier Färbungen festzustellen, benutzten wir ein »Gabelverfahren«, indem wir mit Hilfe zweier Stoppuhren die Zeit bestimmten, zu der die Versuchslösung die Farbe der Vergleichslösung eben noch nicht erreicht und eben ein wenig überschritten hatte. Die Differenz war stets nur klein, die Mittelbildung aus den beiden Zeitmessungen zweifellos zulässig. Alle Zeitangaben sind Durchschnittswerte aus meist zahlreichen Einzelmessungen, die in der Regel eine sehr befriedigende Übereinstimmung zeigten. Als Vergleichslösungen wurden Ammoniak-Ammoniumchlorid-Mischungen bekannter Stufe benutzt (Literatur in der oben zitierten Monographie über die Indicatoren-Frage).

Bei der zuerst angewandten Temperatur von 14° verläuft die Reaktion so schnell, daß die Meßfehler nicht unbedeutend sind. Günstiger liegen die Verhältnisse bei tieferer Temperatur, wo die Reaktionsgeschwindigkeit viel kleiner ist. Wir haben dann die Mehrzahl der Versuche bei 4° ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Den ersten Teil der Tabelle (Versuche 1—16) bilden Versuche mit Natronlauge, den zweiten (Versuche 17—24) solche mit Kalilauge und endlich den Schluß (von 25 an) solche mit Tetraäthylammoniumhydroxyd. Die erste Vertikalspalte (A) enthält die Anfangskonzentration des CO₂ in Molnormalitäten, die zweite (B) die

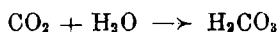
¹⁾ Übersicht bei A. Thiel, Der Stand der Indicatoren-Frage (Enke, 1911).

Anfangskonzentration der Base in den gleichen Einheiten, die dritte (C) die Molnormalitäten eines etwaigen Zusatzes von Natriumbicarbonat. In der mit a bezeichneten vierten Spalte finden sich die Differenzen A—B. Unter »Stufe« ist die Säurestufe verzeichnet, welche die Versuchslösung nach t Sekunden (vorletzte Spalte) erreicht hatte.

Base	Nr.	A	B	C	a	Stufe	Δ Stufe	t Sek.	k
		Molnormalitäten							
NaOH	1	0.00434	0.00219	—	0.00215	8	2	11.8	(0.41) 0.39
	2	»	»	—	»	7.5	2.5	15.5	
	3	»	»	—	»	7	3	17.3	
	4	0.00452	0.00219	—	0.00233	8	2	11.4	(0.40) 0.38
	5	0.00434	0.00263	—	0.00171	8	2	18.6	
	6	»	»	—	»	7.5	2.5	23.0	
	7	0.00473	0.00330	—	0.00143	7.5	2.5	44.0	0.36
	8	0.00946	0.00330	—	0.00616	7.5	2.5	11.0	
	9	0.00896	0.00525	—	0.00371	8	2	18.3	(0.48) 0.36
	10	»	»	—	»	7.5	2.5	21.7	
	11	0.00880	0.00525	—	0.00355	7	3	25.0	0.40
	12	0.00812	0.00560	—	0.00252	8	2	26.1	
	13	»	»	—	»	7.5	2.5	31.6	0.40
	14	0.00476	0.00225	0.00476	0.00251	7.5	2.5	43.0	
	15	0.00536	0.00270	0.00225	0.00266	8	2	23.6	0.36
	16	0.00425	0.00225	0.00315	0.00200	7.5	2.5	41.1	
KOH	17	0.00893	0.00653	—	0.00240	8	2	30.9	(0.34) 0.41
	18	0.00883	0.00653	—	0.00230	7.5	2.5	40.2	
	19	0.00453	0.00196	—	0.00257	8	2	10.6	(0.39) 0.33
	20	0.00460	0.00196	—	0.00264	7.5	2.5	12.5	
	21	0.00456	0.00196	—	0.00260	7	3	15.0	(0.35) 0.35
	22	0.00443	0.00327	—	0.00116	8	2	30.6	
	23	0.00441	0.00327	—	0.00114	7.5	2.5	40.4	(0.33) 0.42
	24	0.00434	0.00327	—	0.00107	7	3	44.6	
N(C ₂ H ₅) ₃ OH	25	0.00439	0.00309	—	0.00130	7.5	2.5	37.3	0.37
	26	0.00876	0.00617	—	0.00259	7.5	2.5	39.8	
	27	0.00449	0.00282	—	0.00167	7.5	2.5	28.2	0.34
Mittel: 0.38									

Über die Bedeutung der Werte, die in den mit Δ Stufe und k bezeichneten Spalten enthalten sind, wird weiter unten zu sprechen sein.

Schon eine oberflächliche Betrachtung der Tabelle lehrt, daß in der Tat durch die Art des Reaktionsverlaufes das (für CO₂) unimolekulare Reaktionsschema, das erfüllt sein müßte, wenn die Reaktion



das Tempo angäbe, ausgeschlossen wird. Bei der Stufe 8 ist die OH⁻-Konzentration (da hier K_w rund 10⁻¹⁵ ist), 0.0000001-n; die in diesem Augenblick noch vorhandene CO₂-Konzentration (die praktisch

gleich $A - B = a$ ist, kann also nicht mehr merklich geändert werden, selbst wenn alles dann in Lösung befindliche OH' gebunden würde. Mithin müßte mindestens von diesem Augenblick an die Reaktionsgeschwindigkeit konstant bleiben, falls die Reaktion für CO_2 unimolekular wäre. Daraus ergibt sich die Konsequenz, daß in gleichen Zeiten gleiche OH' -Mengen verbraucht werden müßten; denn in dieser Gegend kann sich nur noch Bicarbonat bilden, da ein Carbonatgehalt viel stärker alkalische Reaktion bedingen würde. Betrachten wir aber Versuche, in denen bei praktisch gleichen Anfangskonzentrationen verschiedene Stufen gemessen wurden, z. B. die Versuche 19--21, so zeigt sich, daß gleichen Stufendifferenzen etwa gleiche Zeitdifferenzen entsprechen. Beim Übergange von Stufe 8 zu Stufe 7.5 nimmt nun die OH' -Konzentration auf den Bruchteil $\frac{1}{100.5} = 0.315$, d. h. um 68.5% des Wertes bei Stufe 8 ab. Bei Stufe 7 ist dann noch 0.1 des letzteren Wertes vorhanden, so daß die zwischen Stufe 7.5 und 7 verbrauchte OH' -Menge nur 0.215 oder 21.5% des Wertes bei Stufe 8 beträgt. Die Zeiten aber, in denen diese Stufendifferenzen durchlaufen werden, sind nahezu gleich, während die obige Konsequenz für die Differenz 8--7.5 mehr als das Dreifache der auf die Differenz 7.5--7 entfallenden Zeitspanne verlangt. Unimolekularer Reaktionsverlauf ist demnach völlig ausgeschlossen. Die unter dieser Annahme berechneten Konstanten, die wir hier gar nicht erst aufführen, zeigen dementsprechend auch ein gangmäßiges Sinken.

Wie steht es nun mit dem bimolekularen Reaktionsschema?

Nennen wir, wie üblich, die zur Zeit t vorhandenen Konzentrationen der Reagenzien, entsprechend der von uns angenommenen Reaktionsgleichung, $a - x$ (CO_2) und $b - x$ (OH'), so daß also a und b die Anfangskonzentrationen, x die Konzentration des zur Zeit t umgewandelten Anteils davon ist, so liefert die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x) \cdot (b - x)$$

durch Integration bekanntlich die endliche Gleichung

$$k = \frac{1}{t \cdot (a - b)} \cdot \ln \frac{(a - x) \cdot b}{(b - x) \cdot a}$$

wenn wir die Zeiten vom Augenblick der Vermischung an zählen, in dem $x = 0$ ist.

Messen wir aber die Zeitdifferenz $t_2 - t_1$ zwischen zwei Augenblicken, in denen x die Werte x_2 und x_1 hat, so wird

$$k = \frac{1}{(t_2 - t_1) \cdot (a - b)} \cdot \ln \frac{(a - x_2) \cdot (b - x_1)}{(b - x_2) \cdot (a - x_1)}$$

Nach unseren Beobachtungen erreichten unsere Mischungen in außerordentlich kurzer Zeit bereits die Stufe 10, so daß sich der lang-

same Reaktionsverlauf im wesentlichen von dieser Stufe an abspiele. Wir machen nun ferner die besondere vorläufige Annahme, daß man die in diesem Anfangspunkte der eigentlichen Zeitreaktion verbrauchte Menge des CO_2 als in Lösung vorhandenes Bicarbonat ansetzen darf. Eine Diskussion und Begründung dieser Annahme möchten wir an dieser Stelle unterlassen und einer späteren Mitteilung vorbehalten. Wir wollen hier nur zeigen, wie weit man damit den tatsächlichen Beobachtungen gerecht wird.

Rechnen wir die Zeiten von dem Augenblick an, wo die Stufe 10 erreicht wird, so ist $t_2 - t_1$ praktisch gleich der in der vorletzten Spalte verzeichneten Zeit; $b - x_1$ ist die OH' -Konzentration in Stufe 10, also gleich $K_w \cdot 10^{10}$, und $b - x_2$ die entsprechende Konzentration in der jeweiligen Meßstufe, d. h. $K_w \cdot 10^{\text{Stufe}}$. Ferner ist $a - x_1 = A - B - [\text{OH}_1']$. Von diesem Werte ist $a - x_2$, wie leicht zu berechnen, hier niemals merklich verschieden, so daß sich die beiden Klammern mit a im Zähler und Nenner heben. So bleibt schließlich für k der Ausdruck:

$$k = \frac{1}{(t_2 - t_1) \cdot (A - B)} \cdot \ln \frac{10^{10}}{10^{\text{Stufe}}} = \frac{1}{(t_2 - t_1) \cdot (A - B)} \cdot \frac{\log \frac{10^{10}}{10^{\text{Stufe}}}}{\log e}$$

Die so berechneten k -Werte sind zwar in derselben Mischung für verschiedene Meßstufen konstant, zeigen sich aber merkwürdigerweise von Mischung zu Mischung verschieden. Sie fallen um so kleiner aus, je größer B gewählt wurde. Die sehr naheliegende Annahme, daß das Kation der zugesetzten Lauge eine Verzögerung der Reaktion bewirke, erwies sich als unhaltbar; denn einerseits waren entsprechende Zusätze von Natriumsalz unwirksam, und andererseits machte es keinen Unterschied, ob Natronlauge, Kalilauge oder Tetraäthyl-ammoniumhydroxyd benutzt wurde. Schließlich fand sich, daß hier eine Wirkung des Bicarbonats vorliegen muß, da Zusätze dieses Stoffes ausgesprochen verzögernd wirkten. Das zeigt eine Gegenüberstellung der vergleichbaren Versuche 4 und 16. Es scheint also, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dem Bicarbonat-Gehalte ($B + C$) umgekehrt proportional ist. Trägt man dieser Beziehung Rechnung, so erhält man die endgültige Gleichung:

$$k = \frac{(B + C)}{(t_2 - t_1) \cdot (A - B)} \cdot \frac{10 - \text{Stufe}}{\log e}$$

Dabei ist wieder vorausgesetzt, daß man die Bicarbonat-Konzentration von Stufe 10 an praktisch konstant gleich B , vermehrt um das C des etwaigen Zusatzes, setzen kann.

Die Tabelle zeigt die so berechneten Werte von k in der letzten Spalte, während die drittletzte Spalte unter Δ Stufe die Differenzen $10 - \text{Stufe}$ angibt.

Wie man sieht, erfüllt unser k tatsächlich die Bedingungen als Konstante der bimolekularen Reaktion. Es schwankt unregelmäßig um den Mittelwert 0.38 ± 0.04 herum; nur zwei Werte (Versuch 19 und 24) fallen etwas weiter heraus.

Ein guter Prüfstein, ob unsere Annahmen zutreffen, ist die Berechnung der gleichen Konstante im Intervall von Stufe 8 bis Stufe 7. Hier ist nämlich an einen merklichen Carbonatgehalt der Lösungen keinesfalls mehr zu denken, alles verbrauchte CO_2 , mithin zweifellos als HCO_3' einzusetzen. Die Ergebnisse einiger solcher Rechnungen (es eignet sich dazu nur eine beschränkte Zahl von Versuchen, weil gleiche Anfangskonzentrationen erforderlich sind), sind unmittelbar neben der Spalte der t -Werte angegeben. Die beigefügten Klammern (f) kennzeichnen diejenigen Zeitdifferenzen, für welche die Beziehung

$$k = \frac{(B + C)}{(t_2 - t_1) \cdot (A - B)} \cdot \frac{\text{Stufe}_1 - \text{Stufe}_2}{\log e}$$

ausgewertet wurde. Die erhaltenen (eingeklammerten) Zahlen sind (soweit das bei dem hier viel größeren Einflusse unvermeidlicher Versuchsfehler verlangt werden kann) praktisch identisch mit denen der Hauptreihe. Diese Übereinstimmung beweist, daß während der ganzen Reaktion, schon von Stufe 10 an, dieselben Bedingungen maßgebend sein müssen, wie innerhalb des kleineren Reaktionsausschnittes.

Erwähnt sei noch, daß die angewandten Basen wie die daraus entstehenden Bicarbonate als völlig gespalten angenommen wurden, was bei den vorliegenden Verdünnungen keinen irgendwie in Betracht kommenden Fehler bedingen kann.

Wir können das Ergebnis der vorstehenden Versuche in die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot (a-x) \cdot (b-x)}{(c+x)}$$

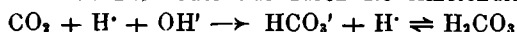
einkleiden, worin x die Konzentration des umgesetzten Kohlendioxyds, a die Anfangskonzentration von CO_2 , b diejenige des OH' und c die des HCO_3' bedeutet. In Worten:

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Basen auf Kohlendioxyd in wäßriger Lösung ist proportional den Konzentrationen von Kohlendioxyd und Hydroxyl-Ion, umgekehrt proportional der Konzentration des vorhandenen Bicarbonat-Ions. Der Proportionalitätsfaktor beträgt bei 4° rund 0.38.

Damit dürfte der Mechanismus der Zeitreaktion zwischen Kohlensäure in wäßriger Lösung und Basen im wesentlichen festgestellt sein.

Wir sind mit weiteren Versuchen beschäftigt, deren Gegenstand teils die quantitative Verfolgung der Reaktion mit schwachen Basen

ist, teils das Studium der Wirkung von Zusätzen, von denen besonders Alkohol stark beschleunigt. Auch der Temperatureinfluß wird studiert. Endlich wird auch die ja sehr naheliegende Frage zu beantworten gesucht, ob denn die Hydratation des Kohlendioxyds überhaupt direkt stattfindet oder nur durch die bimolekulare Reaktion



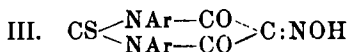
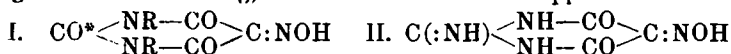
maskiert wird. Nach unseren bisherigen Erfahrungen findet allerdings wohl auch direkte Hydratation statt; aber erst im sauren Gebiet scheint sie die bimolekulare Reaktion zu überholen. Auch hierin würde also ein Analogon zum Verhalten der Lactone zu sehen sein (ebenso ein Anklang an den Vorgang der Zuckerinversion usw.) In einem Zusatze von Phenolen haben wir ein Mittel gefunden, um den Durchgang der Reaktion auch durch die höheren Säurestufen genügend zu verlangsamen, so daß er als Zeitreaktion für das Auge erkennbar und vielleicht auch meßbar wird. Wir gedenken über die Erfahrungen mit diesem Gegenstande demnächst zu berichten.

160. J. Lifschitz: Über die polychromen Salze der Oximidoketone. II.

(Eingegangen am 13. März 1914.)

Wie ich in meiner ersten Mitteilung¹⁾ zeigte, ist für das Auftreten von Polychromie-Erscheinungen bei Oximidoketonen lediglich die Anwesenheit einer Gruppe $\text{CO.C}(\text{NOH}).\text{X}$, wo X eine beliebige ungesättigte Gruppe bedeutet, von prinzipieller Wichtigkeit. Weiteren im Molekül etwa vorhandenen negativen Gruppen schien indes nach einer Reihe von Literaturangaben ein wesentlicher Einfluß auf die Farbe und Stabilität der polychromen Formen zuzukommen. So zeigen nach Traube²⁾ die Salze des Isonitroso-malonyl-guanidins sehr helle und im Gegensatz zu den Violuraten mit fallendem Atomgewicht des Alkali-metalls sich vertiefende Farben, und Diphenyl-thioviolursäure liefert nach Whiteley und Mountain³⁾ nicht nur polychrome Salze, sondern existiert sogar selbst in drei chromoisomeren Formen.

Nach den im Folgenden mitzuteilenden Untersuchungen sind diese Angaben indes unrichtig, der Ersatz der CO^* -Gruppe in der Violur-



säure I durch die Imidogruppe beim Übergang zum Isonitroso-malonyl-guanidin II bewirkt lediglich eine Farbvertiefung bei den entsprechen-

¹⁾ B. 46, 3233 [1913]. ²⁾ B. 26, 2555 [1893]. ³⁾ P. Ch. S. 25, 121 [1909].