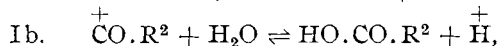
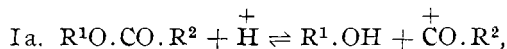


### 388. Bror Holmberg: Stereochemische Studien, XIV.: Zur Kenntnis der Ester-Hydrolyse.

(Eingegangen am 18. August 1927.)

Aus konstitutiven Gründen schloß seinerzeit van't Hoff<sup>1)</sup>, daß es die Bindung zwischen dem Alkoxy- und dem Acyl ist, welche bei der Hydrolyse eines Carbonsäure-esters in saurer Lösung getrennt wird, was durch Formeln wie die folgenden zum Ausdruck kommen kann:



und derselben Auffassung schloß auch ich mich an, als ich fand, daß die Hydrolyse der *l*(-)-Acetyl-äpfelsäure ohne merkbare Racemisierung verläuft<sup>2)</sup>.

Die Regelmäßigkeiten, welche van't Hoff erkannt zu haben vermeinte, haben sich indessen jetzt als hinfällig erwiesen<sup>3)</sup>, und dies ist auch der Fall mit meinem Argument geworden, denn die Überzeugung<sup>4)</sup>, daß eine Substitution an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom stets von einer größeren oder kleineren Racemisierung begleitet sein muß, ist durch die späteren Erfahrungen der Stereochemie stark erschüttert worden<sup>5)</sup>. Einen direkten Beweis gegen den nach van't Hoff formulierten Mechanismus der durch das Wasserstoff-Ion katalysierten Ester-Hydrolyse glaubte ich übrigens selber gefunden zu haben, als ich in der Aufspaltung der *d*(+)-Lacton-äpfelsäure in saurer Lösung zu linksdrehender Äpfelsäure einen unter Waldenscher Umkehrung verlaufenden Vorgang dieser Art entdeckt zu haben meinte<sup>6)</sup>. Die kinetische Untersuchung des Verlaufes zeigte aber, daß die Lacton-äpfelsäure, ähnlich wie andere  $\beta$ -Lactone<sup>7)</sup>, von Wasser allein ohne nennenswerte Mitwirkung des Wasserstoff-Ions hydrolysiert wird, so daß aus den sterischen Befunden nur zu schließen ist, daß sie mit dem Wasser unter Beteiligung des Carbinol-Kohlenstoffs reagiert<sup>8)</sup>. In Übereinstimmung hiermit steht nun sowohl, daß die Lacton-äpfelsäure leicht Halogen-, Sulphydryl- und

<sup>1)</sup> Vorlesungen, 3. Heft, S. 129 [1900].      <sup>2)</sup> B. 45, 2997 [1912].

<sup>3)</sup> vergl. u. a. A. Skrabal und A. M. Hugetz, Monatsh. Chem. 47, 30 [1926], sowie H. Olsson, Dissertat., Lund 1927.

<sup>4)</sup> siehe z. B. E. Fischer, A. 381, 130 [1911].

<sup>5)</sup> Es erscheint nunmehr sogar fraglich, ob nicht im Gegenteil jeder spezielle Reaktionsverlauf an und für sich ein sterisch einheitliches Produkt ergibt, so daß eine etwaige Racemisierung entweder als das Resultat von miteinander konkurrierenden, antipodisch wirkenden Reaktionsmechanismen aufzufassen ist, oder auf von dem Substitutionsvorgang unabhängigen Inaktivierungen eines aktiven, reagierenden Stoffes vor oder eines Reaktionsproduktes nach dem Umsatz beruht. — Ohne jedoch diesen Satz so bestimmt auszusprechen, habe ich ihn schon lange (vergl. z. B. Journ. prakt. Chem. [2] 88, 600 [1913]) als praktischen Leitfaden bei meinen stereochemischen Arbeiten benutzt, und derselben Auffassung haben sich auch mehrere englische Forscher angeschlossen, wie G. Senter, H. D. K. Drew und G. H. Martin, Journ. chem. Soc. London 113, 155 [1918], H. Phillips, *ibid.* 123, 55 [1923] und A. M. Ward, *ibid.* 1926, 1184.

<sup>6)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 88, 553 [1913].

<sup>7)</sup> Svensk Kemisk Tidskrift 30, 190 [1918].

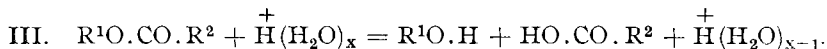
<sup>8)</sup> Hj. Johansson, Lunds Univ. Årsskr., N. F. Avd. 2, Bd. 12, Nr. 8 [1916].

<sup>9)</sup> Bezüglich der Zuverlässigkeit der dieser Folgerung zugrunde liegenden Prämisse vergl. Journ. prakt. Chem. [2] 88, 575 [1913].

Xanthogenat-Ionen addiert, wobei Halogen-, Mercapto- und Xanthogenbernsteinsäuren entstehen<sup>10)</sup>, als auch daß vielseitig als Alkylierungsmittel benutzte Stoffe, wie Haloid-, Schwefelsäure- und Sulfonsäure-ester, auch im allgemeinen einer reinen Wasser-Hydrolyse unterliegen können<sup>11)</sup>. Es erscheint daher berechtigt anzunehmen, daß das Alkyl mit dem Hydroxyl des Wassers zusammentritt, wenn der Ester einer Carbonsäure ohne Wasserstoff-Ion-Katalyse hydrolysiert wird:



Dies gibt einen Fingerzeig dafür, daß die Bindung zwischen dem Carbinol-Kohlenstoff und dem Sauerstoff in den einer solchen Reaktion fähigen Estern besonders locker ist, und dies kann umgekehrt bedeuten, daß dieselbe Bindung in den Estern, welche nur unter Wasserstoff-Ion-Katalyse hydrolysiert werden<sup>12)</sup>, verhältnismäßig so fest ist, daß bei ihnen die Hydrolyse durch die Formel III darzustellen ist:



Ich finde daher immer noch das strukturechemisch Charakteristische in der van't Hoff'schen Vorstellung über den Mechanismus der sauren Ester-Hydrolyse hinreichend begründet, um diese Vorstellung als Unterlage für einige weitere Spekulationen anzuwenden. Dabei könnte es freilich möglich sein, eine noch detailliertere Ausformung der Gleichung III vorzuschlagen, aber schon in der obigen Formulierung erlaubt diese Gleichung einige der experimentellen Prüfung zugängliche Folgerungen. So läßt sie z. B. vermuten, daß die eigentliche Ursache der Wasserstoff-Ion-Katalyse in der Tendenz des Alkoxyradikals, sich mit dem Wasserstoff zu einer elektrolitisch wenig dissoziierbaren (komplexen oder homöopolaren) Verbindung zu vereinigen, gesucht werden kann<sup>13)</sup>; hierzu kommt noch als vielleicht nicht unwesentliches Moment, daß das betreffende Ion dank seiner Hydratisierung auch die übrigen, zur vollständigen Durchführung der Umsetzung erforderlichen Elemente mit sich führt. Man kann daher erwarten, daß auch andere Ionen, welche zur Komplexbildung mit Alkoxygruppen geneigte, geladene Atome enthalten, bei der Ester-Hydrolyse katalytisch wirksam sein sollten, oder genereller ausgedrückt: daß die Wasserstoff-Ion-Katalyse nur einen Spezialfall einer allgemeineren Komplex-Katalyse darstellt.

Um die Richtigkeit der obigen Überlegung zu prüfen, habe ich eine umfassende Untersuchungsserie geplant und dabei zuerst geprüft, ob das Cupri-Ion die Hydrolyse einer acetylierten Oxy-säure zu katalysieren vermag. Als erstes Untersuchungsobjekt habe ich hierbei die Acetyl-glykol-

<sup>10)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 88, 553 [1913]. — Ark. Kemi, Mineral. Geol. 6, Nr. 1 [1915], Nr. 8 [1916] und Nr. 23 [1917].

<sup>11)</sup> vergl. hierzu R. Wegscheider, B. 52, 235 [1919].

<sup>12)</sup> Vorsichtshalber sei bemerkt, daß man natürlich prinzipiell immer, aber gewöhnlich in sehr verschiedenem Grade, mit beiden Arten von Hydrolyse und mit beiden Spaltungsstellen zu rechnen hat.

<sup>13)</sup> Diese Überlegung enthält offenbar gewissermaßen eine Umkehrung der „Hydrophilie“ von N. J. Brønsted und K. Pedersen (Ztschr. physikal. Chem. 108, 192 [1924]), und von diesem Gesichtspunkt aus besagt die Gleichung III, daß das (potentielle) Alkoxy-Anion viel hydrophiler als das Carbonsäure-Anion ist, d. h. daß die Alkohole weit schwächere Säuren als die Carbonsäuren sind.

säure gewählt und in zwei Parallelserien mit dieser Säure als Natriumsalz in  $a = 0.1-n$ . Lösungen ohne und mit Zusatz von Kupfersulfat (0.05 Mol. im Liter) bei 25.0° die in der Tabelle 1 zusammengestellten Zahlen erhalten:

Tabelle 1.

t	[CuSO <sub>4</sub> ] = 0	[CuSO <sub>4</sub> ] = 0.05			
	x	x	C' × 10 <sup>6</sup>	C'' × 10 <sup>6</sup>	C''' × 10 <sup>6</sup>
25	—	0.0041	1670	3.4	72
45	—	0.0060	1375	4.2	71
50	—	0.0064	1320	4.3	71
100	—	0.0095	1000	4.8	66
120	—	0.0105	925	5.0	64
140	0.0008	0.0116	880	5.2	64
240	0.0019	0.0155*)	700	5.6	59
288	—	0.0171	650	5.7	58
650	0.0047	0.0283	510	7.6	59
698	—	0.0299	510	8.1	61
1130	0.0073	0.0389	436	9.2	60
1920	0.0119	0.0535	400	12.0	66

Im Mittel C''' = 64 × 10<sup>-6</sup>

\*) 1.49 ccm 0.1038-n. Baryt entsprachen 10.00 ccm der Probelösung. Eine gleichzeitig herausgenommene Parallelprobe wurde mit derselben Menge Baryt versetzt und verbrauchte dann nach 48 Stdn. bei der Versuchs-Temperatur 0.77 ccm Baryt, während die Differenz zwischen dem Laugen-Verbrauch in der Hauptserie bei  $t = 288$  und  $t = 240$  nur 0.16 beträgt, und aus den Zahlen für  $t = 45$  und  $t = 50$  sich ein Verbrauch von 0.61 ccm als der Umsetzung während der ersten 48 Stdn. des Versuches entsprechend ergibt. Hiermit völlig übereinstimmende Zahlen wurden beim Neutralisieren mit Natron statt mit Baryt und in analogen Versuchen bei  $t = 650$  und  $t = 698$  erhalten. Über die Ursache dieser Verhältnisse siehe weiter unten.

In der Tabelle 1 bedeutet t die Zeit in Stunden und x die alkalimetrisch bestimmte Menge entstandener Säure in Mol./Liter; aus der zweiten und der dritten Kolumne geht hervor, daß die Säure-Produktion wesentlich schneller in der kupfersalz-haltigen als in der kupfer-freien Lösung vor sich gegangen ist. Die vierte Kolumne enthält die Werte des dem monomolekularen Zeitgesetz entsprechenden Geschwindigkeitskoeffizienten, also:

$$IV. \quad dx/dt = C'(a-x), \text{ woraus } C' = 1/0.4343 \ t \times \log a/a-x;$$

wie ersichtlich, kann von einer Gültigkeit dieses Gesetzes keine Rede sein, denn die Werte für C' sinken sehr schnell mit wachsendem Umsatz. Offenbar übt irgend eines der Reaktionsprodukte einen hemmenden Einfluß aus. Macht man die Annahme, daß dieser Einfluß dem Umsatz umgekehrt proportional ist, so bekommt man die Differentialgleichung:

$$V. \quad dx/dt = C''/x \times (a-x), \text{ woraus } C'' = a/0.4343 \ t \times \log a/(a-x) - x/t.$$

Die fünfte Kolumne der Tabelle zeigt aber, daß die Messungen auch mit dem Umsatz stark steigende Werte des Koeffizienten C'' geben; es wurde daher nachgesehen, ob nicht der Ansatz:

$$VI. \quad dx/dt = C'''/V_x \times (a-x),$$

woraus  $C''' = V_a/0.4343 \ t \times \log (a+x+2\sqrt{ax})/(a-x) - 2\sqrt{ax}/t,$

eine den Verhältnissen besser entsprechende Formel geben würde. Wie die sechste Kolumne zeigt, ist dies auch tatsächlich der Fall.

Da nun der eine der entstehenden Stoffe aus der schwachen Säure Essigsäure besteht, so läßt sich hieraus schließen, daß die Geschwindigkeit der von dem Cupri-Ion katalysierten Reaktion der Wasserstoff-Ion-Konzentration umgekehrt proportional ist. Da aber auch das Wasserstoff-Ion die Hydrolyse der Acetyl-glykolsäure beschleunigt<sup>14)</sup>, so ergibt sich hieraus, daß die Geschwindigkeit dieser Reaktion mit steigendem Verhältnis zwischen den Konzentrationen des Wasserstoff- und des Cupri-Ions durch ein Minimum gehen muß. Daß dies tatsächlich der Fall ist, läßt schon die Tabelle 1 vermuten, und noch bestimmter geht dies aus den unten angeführten Messungen mit von Anfang an sauren Lösungen hervor. In dieser ersten Mitteilung sehe ich jedoch von einer ausführlicheren theoretischen Behandlung ab und führe nur so viele Messungen und Berechnungen an, daß die Existenz dieses — soviel ich weiß<sup>15)</sup> — neuen Katalyse-Phänomens sichergestellt erscheint und die wichtigsten in Zusammenhang damit stehenden Eigentümlichkeiten wenigstens qualitativ ermittelt werden. Ich begnüge mich daher hier mit der Prüfung der drei oben angeführten Gleichungen IV—VI; was den Fall betrifft, daß die Reaktionslösungen nur aus acetyl-glykolsaurem Natrium und Kupfersulfat zusammengesetzt sind, so haben einige Serien mit in Bezug auf diese Stoffe variierten Ausgangs-Konzentrationen so gut mit den Zahlen der Tabelle 1 übereinstimmende Werte ergeben, daß ich in Tabelle 2 nur die Mittelwerte der Konstante  $C'''$  anführe:

Tabelle 2.

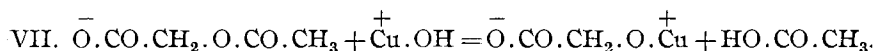
[NaO.CO.CH <sub>2</sub> .O.CO.CH <sub>3</sub> ]	[CuSO <sub>4</sub> ]	$C''' \times 10^6$	$290 \times \sqrt{[CuSO_4]}$
0.05	0.005	20	20.5
0.1	0.005	20	20.5
0.1	0.01	31	29
0.05	0.025	44	46
0.1	0.025	49	46
0.1	0.05	64	65
0.1	0.1	82	92

Wie aus der dritten und vierten Kolonne hervorgeht, wächst der Wert der Konstante  $C'''$  bedeutend langsamer als die Konzentration der Kupfersalze: er ist nur der Quadratwurzel aus dieser Konzentration ungefähr proportional, was in irgend einem Zusammenhang mit den verwickelten Dissoziationsverhältnissen der Cuprisalze stehen dürfte. Was nun weiter die paralyisierende Wirkung des Wasserstoff-Ions auf das Katalysierungsvermögen des Cupri-Ions betrifft, so lassen sich allerdings mehrere Möglichkeiten dafür angeben, aber die einfachste, welche sich außerdem so ziemlich von selbst aus der umgekehrten Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Wasserstoff-Ion-Konzentration ergibt, ist wohl die, daß das Hydroxycupri-<sup>+</sup>Ion Cu.OH das im wesentlichen wirksame Agens ist. Dies scheint auch um

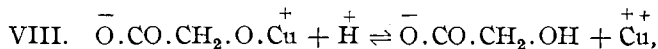
<sup>14)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **84**, 453 [1913].

<sup>15)</sup> Vielleicht ist hier die Angabe von H. L. de Leeuw (Ztschr. physikal. Chem. **77**, 284 [1911]) zu erwähnen, daß wasser-freies Kupfersulfat die Acetalisierung des Acetaldehyds katalysiert. — Nachtrag bei der Korrektur: vergl. jedoch hierzu H. Meerwein, A. **455**, 227 [1927].

so leichter annehmbar zu sein, weil man dann hier wie in der Gleichung III oben die eigentliche Zeitreaktion rein bimolekular formulieren kann:



Da Komplexe wie die hier behandelte Cupri-glykolsäure-Kombination sehr empfindlich gegen das Wasserstoff-Ion sind, kommt dann die stark nach rechts verschobene Folgereaktion:



hinzu, und durch die so eintretende Regeneration des Cupri-Ions erhält der Verlauf dann sein katalytisches Gepräge.

Um einiges über den Einfluß anderer, an der betreffenden Reaktion nicht direkt teilnehmender Ionen zu erfahren, habe ich zuerst eine Serie mit einer Lösung durchgeführt, welche durch Mischen von je 50 ccm 0.05-molarer Lösungen von acetyl-glykolsaurem Barium und Kupfersulfat bereitet worden war. Die dabei erhaltenen Zahlen waren nur unbedeutend größer als die in ähnlicher Weise mit dem Natriumsalz und Kupfersulfat erhaltenen, und die gefundene Konstante  $C''' = 51 \times 10^{-6}$ , also nur wenig höher als  $46 \times 10^{-6}$ , welcher Wert sich aus der Tabelle 2 für eine Natrium- und Sulfat-Ionen enthaltende, in Bezug auf Cuprisalz 0.025-molare Lösung ergibt.

Messungen mit in Bezug auf acetyl-glykolsaures Natrium 0.1-molaren und auf essigsäures Natrium 0.05-molaren Lösungen, welche außerdem mit den in der Tabelle 3 angegebenen Mengen Kupfersulfat versetzt waren, ergaben:

Tabelle 3.

t	[CuSO <sub>4</sub> ] = 0	[CuSO <sub>4</sub> ] = 0.01		[CuSO <sub>4</sub> ] = 0.05	
	x	x	C'' × 10 <sup>6</sup>	x	C'' × 10 <sup>6</sup>
25	—	0.0045 *)	4.2	0.0106 **)	24
50	—	0.0062	4.0	0.0145	23
120	—	0.0098 ***)	4.3	0.0219	23
240	0.0021	0.0137	4.3	0.0283	21
480	0.0036	0.0196	4.6	0.0391 ***)	22
960	0.0062	0.0270	4.7	0.0540	25
1920	—	0.0369	4.8	0.0719	29
Im Mittel C'' = 4.4 × 10 <sup>-6</sup>			Im Mittel C'' = 24 × 10 <sup>-6</sup>		

\*) Lösung schwach opaleszierend.

\*\*) Lösung getrübt.

\*\*\*) Lösung klar.

Die nach der Gleichung IV berechneten C'-Werte sanken stark mit steigendem Umsatz, und auch die nach der Gleichung VI berechneten C'''-Werte zeigten denselben Gang. Dagegen gab die Gleichung V eine gute Konstante C'', was ja auch zu erwarten war, weil hier, dank der Anwesenheit des Natriumacetats, die Wasserstoff-Ion-Konzentration approximativ proportional der Konzentration der entstandenen Essigsäure gewesen ist. Aus der Tabelle geht außerdem hervor, daß die Puffer-Wirkung des Acetats hinreichend groß war, um eine etwaige Bildung von unwirksamen Cupriacetat-

Kombinationen mehr als zu kompensieren<sup>16)</sup>, so daß hier die Geschwindigkeit bei  $[\text{CuSO}_4] = 0.05$  bedeutend größer als in der entsprechenden, in Tabelle 1 wiedergegebenen Serie ohne Zusatz von Natriumacetat gewesen ist. Bemerkenswert ist auch, daß hier fast einfache Proportionalität zwischen Geschwindigkeitskonstante und Kupfer-Konzentration festzustellen ist.

Ähnliche Messungen, aber mit glykolsaurem Natrium (ebenfalls 0.05 Mol. im Liter) statt des Natriumacetats ergaben die Zahlen der Tabelle 4:

Tabelle 4.

$[\text{CuSO}_4] = 0$		$[\text{CuSO}_4] = 0.01$		$[\text{CuSO}_4] = 0.025$		$[\text{CuSO}_4] = 0.05$	
t	x	x	$C''' \times 10^6$	x	$C''' \times 10^6$	x	$C''' \times 10^6$
25	—	0.0018	21	0.0026	36	0.0032	49
50	—	0.0030	22	0.0042	37	0.0053	53
120	0.0010	0.0050	20	0.0083	44	0.0094	54
240	0.0019	0.0075	19	0.0113	36	0.0145	53
480	0.0032	0.0120	20	0.0171	35	0.0220	52
960	0.0060	0.0190	21	0.0272	37	—*)	—
1920	0.0112	0.0316	24	0.0417	39	—	—
Im Mittel:		$C''' = 21 \times 10^{-6}$		$C''' = 38 \times 10^{-6}$		$C''' = 52 \times 10^{-6}$	
		$C'''_{\text{ber.}} = 23 \times 10^{-6}$		$C'''_{\text{ber.}} = 36 \times 10^{-6}$		$C'''_{\text{ber.}} = 51 \times 10^{-6}$	

\*) Wegen Auskrystallisierens von kleinen Prismen mußte die Serie abgebrochen werden.

Da die Glykolsäure bedeutend stärker als die Essigsäure ist, läßt die Tabelle 4 keine Puffer-Wirkung des glykolsauren Salzes erkennen, sondern die Verhältnisse sind denen der Tabelle 1 völlig gleich. In Übereinstimmung damit fielen die  $C'$ - und stiegen die  $C''$ -Werte stark mit steigendem Umsatz; auch hier läßt sich der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante und Kupfer-Konzentration durch eine Quadratwurzel-Formel zum Ausdruck bringen, da  $C''' = 230 \times 10^{-6} \sqrt{[\text{CuSO}_4]}$  ist, wie die hiernach berechneten, unter den Kolonnen der Tabelle 4 angeführten Zahlen zeigen. Daß der Faktor vor der Quadratwurzel hier etwas kleiner als bei den Versuchen ohne Glykolat-Zusatz ( $290 \times 10^{-6}$ ) ist, zeigt, daß wenigstens gewisse Mengen Cupri-Ionen von der Glykolsäure beansprucht worden sind, wenn diese Mengen auch in Übereinstimmung mit dem im Zusammenhang mit der Gleichung VIII Gesagten nur bescheiden groß waren.

Zum Schluß wurden auch einige Serien durchgeführt, bei welchen die Acetyl-glykolsäure nur zum Teil oder auch garnicht mit Natron neutralisiert worden war. Die Berechnungen ergaben hier ziemlich gute, wenn auch gewöhnlich mit steigenden Umsätzen schwach fallende Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung, deren nötigenfalls auf  $t = 0$  extrapolierte Werte in Tabelle 5 zusammengestellt sind:

Tabelle 5.

$[\text{NaO.CO.CH}_2\text{O.CO.CH}_3]$	$[\text{HO.CO.CH}_2\text{O.CO.CH}_3]$	$[\text{CuSO}_4] = 0$ $C' \times 10^6$	$[\text{CuSO}_4] = 0.05$ $C' \times 10^6$
0.09	0.01	110	440
0.05	0.05	400	650
0.0	0.10	1600	1800*)

\*) Mittelwert von sechs mit wachsendem Umsatz schwach steigenden Werten.

<sup>16)</sup> Dasselbe geht aus den in der Fußnote zur Tabelle 1 angegebenen Verhältnissen hervor.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, wird der Katalyse-Effekt des Cupri-Ions um so kleiner, je saurer die Lösung ist, und der Vergleich der einander entsprechenden Werte hier und in der Tabelle 1 läßt ja auch deutlich erkennen, daß der Geschwindigkeitskoeffizient mit steigendem Verhältnis zwischen den Wasserstoff-Ion- und Kupfer-Ion-Konzentrationen durch ein Minimum geht.

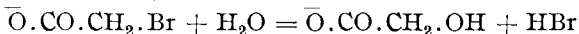
Messungen mit *d,l*-Acetyl-äpfelsäure als Natriumsalz in 0.05-molaren Lösungen gaben Zahlen, welche den mit natriumacetat-haltigen Lösungen von acetyl-glykolsaurem Natrium erhaltenen ganz analog sind, wie Tabelle 6 zeigt:

Tabelle 6.

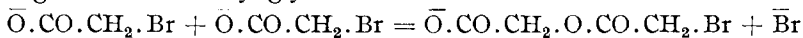
[CuSO <sub>4</sub> ] = 0		[CuSO <sub>4</sub> ] = 0.01		[CuSO <sub>4</sub> ] = 0.025		[CuSO <sub>4</sub> ] = 0.05	
t	x	x	C'' × 10 <sup>6</sup>	x	C'' × 10 <sup>6</sup>	x	C'' × 10 <sup>6</sup>
25	—	0.0020	1.6	0.0028	3.3	0.0034	4.8
50	—	0.0025	1.3	0.0038	3.1	0.0049	5.1
100	—	0.0034	1.2	0.0051	2.8	0.0067	4.9
240	—	0.0048	1.0	0.0084	3.3	0.0117	6.8
480	0.0009	0.0068	1.1	0.0121	3.6	0.0168	7.6
960	—	0.0100	1.2	0.0175	4.2	0.0253	10.4
1920	0.0040	0.0139	1.2	0.0247	4.9	0.0363	14.8

Dank der Zweiwertigkeit der Acetyl-äpfelsäure bzw. der entstehenden Äpfelsäure, war auch hier die Konzentration des Wasserstoff-Ions einigermaßen dem Umsatz proportional, und, ähnlich wie bei den Acetat-Versuchen oben, ist dann auch die Geschwindigkeitskonstante ungefähr der Konzentration der Kupfersalze proportional gewesen<sup>17)</sup>.

Daß das Cupri-Ion, bzw. das Hydroxycupri-Ion, die Hydrolyse einer acetylierten Oxy-säure zu katalysieren vermag, dürfte also außer Zweifel stehen. Da nun gemäß Gleichung III der speziellere Verlauf der Reaktion in Zusammenhang mit einer eintretenden Beziehung des katalysierenden Ions zu dem Alkoxy-Sauerstoff steht, so hat man keine ähnliche Einwirkung von dem Cupri-Ion auf die Hydrolyse z. B. der Brom-essigsäure in neutraler Lösung zu erwarten, insofern die Reaktion der Formel:



folgt. In dem Maße aber, wie auch die von G. Senter<sup>18)</sup> vermutete Bildung einer Bromacetyl-glykolsäure:



mit im Spiele ist, dürfte das Cupri-Ion erstens wegen der Kation-Katalyse<sup>19)</sup>

<sup>17)</sup> Mit *l*(-)-Acetyl-äpfelsäure als Natriumsalz und Kupfersulfat wurden Zahlen erhalten, welche mit den bei der inaktiven Säure gefundenen praktisch identisch sind, nämlich:

t	[CuSO <sub>4</sub> ] = 0.025		[CuSO <sub>4</sub> ] = 0.05	
	x	C'' × 10 <sup>6</sup>	x	C'' × 10 <sup>6</sup>
25	0.0028	3.3	0.0033	4.6
50	0.0037	2.9	0.0050	5.4
100	0.0053	3.0	0.0068	5.1
240	0.0086	3.5	0.0116	6.7
480	0.0125	3.9	0.0171	8.0

<sup>18)</sup> B. 45, 2318 [1912] und spätere Abhandlungen im Journ. chem. Soc. London.

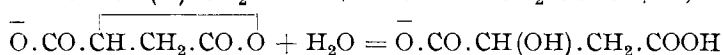
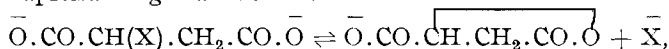
<sup>19)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 84, 470 [1913].

bzw. des primären kinetischen Salzeffektes<sup>20)</sup>, das Entstehen dieser Verbindung beschleunigen, und zweitens ist zu erwarten, daß dasselbe Ion wegen der Komplex-Katalyse auf die Hydrolyse dieser Säure (zu Glykolsäure und Brom-essigsäure) oder des daraus entstandenen Glykolids einwirken wird. Da die Seltersche Reaktion um so merkbarer sein muß, je konzentrierter die Lösung ist, so wird sich eine katalytische Wirkung des Cupri-Ions vorzugsweise beim Arbeiten mit höheren Konzentrationen, und bevor die Systeme zu stark sauer geworden sind, bemerkbar machen; daß dies in Wirklichkeit auch der Fall ist, zeigen besonders die ersten Werte der in Tabelle 7 zusammengestellten Messungen von Brom-Ion- ( $x_{\text{arg.}}$ ) und Säure-Produktionen ( $x_{\text{alk.}}$ ) in nicht und in mit Kupfersulfat versetzten Lösungen von brom-essigsaurem Natrium.

Tabelle 7.

t	[NaO.CO.CH <sub>2</sub> .Br] = 0.1				[NaO.CO.CH <sub>2</sub> .Br] = 0.5			
	[CuSO <sub>4</sub> ] = 0		[CuSO <sub>4</sub> ] = 0.05		[CuSO <sub>4</sub> ] = 0		[CuSO <sub>4</sub> ] = 0.05	
	$x_{\text{arg.}}$	$x_{\text{alk.}}$	$x_{\text{arg.}}$	$x_{\text{alk.}}$	$x_{\text{arg.}}$	$x_{\text{alk.}}$	$x_{\text{arg.}}$	$x_{\text{alk.}}$
25	—	—	—	—	—	0.0017	—	0.0056
50	—	0.0011	—	0.0014	0.0145	0.0055	—	0.0115
120	—	—	—	—	0.0366	0.0204	0.0390	0.0292
240	0.0058	0.0048	0.0085	0.0054	0.0709	0.0521	0.0758	0.0624
480	0.0106	0.0092	0.0138	0.0104	0.130	0.112	0.136	0.124
960	0.0211	0.0184	0.0234	0.0209	0.231	0.206	0.235	0.216

Bei den Monohalogen-bernsteinsäuren in neutralen Lösungen andererseits, wo die Bildung von Äpfelsäure praktisch ausschließlich über die Lacton-äpfelsäure gemäß den Formeln:



verläuft<sup>21)</sup>, hat man zu erwarten, daß die zweite Phase der Reaktion ( $x_{\text{alk.}}$ ) von dem Cupri-Ion beschleunigt werden wird; in dem Maße aber wie die Lösung dadurch sauer wird, wird die erste Teilreaktion stark gehemmt und auch das Katalysierungsvermögen des Cupri-Ions herabgesetzt, und so kommen die fast paradox erscheinenden Ergebnisse der Tabelle 8 zustande.

Tabelle 8.

t	[CuSO <sub>4</sub> ] = 0		[CuSO <sub>4</sub> ] = 0.05		
	$x_{\text{arg.}}$	$x_{\text{alk.}}$	$x_{\text{arg.}}$	$x_{\text{alk.}}$	
$\left. \begin{array}{l} [\text{NaO.CO.} \\ \text{CHCl.CH}_2 \\ \text{COONa}] \\ \approx 0.1 \end{array} \right\}$	42	0.016	0.0045	0.015	0.0080
	90	0.028	0.0135	0.026	0.0158
	210	0.049	0.0367	0.040	0.0267
	426	0.067	0.0563	0.053	0.0379
$\left. \begin{array}{l} [\text{NaO.CO.} \\ \text{CHBr.CH}_2 \\ \text{COONa}] \\ \approx 0.1 \end{array} \right\}$	2	0.028	0.0013	0.023	0.0061
	5	0.051	0.0029	0.038	0.0119
	11	0.072	0.0096	0.054	0.0193
	25	0.082	0.0257	0.068	0.0321

<sup>20)</sup> nach J. N. Brönsted und C. E. Teeter jr., Journ. physical Chem. **28**, 579 [1924]; vergl. J. N. Brönsted, Ztschr. physikal. Chem. **102**, 169 [1922] und **115**, 337 [1925].

<sup>21)</sup> vergl. die auf S. 2194 und 2198 folgenden Mitteilungen.



Aus den Versuchen mit den haloid-substituierten Säuren geht hervor, daß komplex-katalytische Phänomene und Messungen auch Aufschlüsse über gewisse reaktionsmechanische Komplikationen, wie in diesen Fällen das Auftreten von intermediären Ester-säuren oder Lactonen, geben können, und daß einige der von P. Walden bei der Hydrolyse optisch aktiver Halogen-bernsteinsäuren gefundenen Merkwürdigkeiten sich mit Hilfe der Komplex-Katalyse aufklären lassen, geht aus der zweitnächsten Mitteilung (S. 2198 ff.) hervor.

### Beschreibung der Versuche.

Von den zu dieser Untersuchung benutzten Präparaten wurden die Acetyl-glykolsäure und die *l*(-)-Acetyl-äpfelsäure wie früher beschrieben dargestellt und gereinigt<sup>22)</sup>. Die *d,l*-Acetyl-äpfelsäure wurde wie die *l*-Säure bereitet, wobei das Anhydrid nur als dickflüssiges, farbloses Destillat erhalten werden konnte. Nach Zersetzung des Anhydrids mit Wasser und Umkrystallisation der dabei entstandenen Säure aus Essigester + Benzol wurde letztere als am Boden haftende Kruste von wetzstein-artig zugespitzten, flachen Prismen vom Schmp. 129—130° und Äquiv.-Gew. 88.05 (ber. 88.03) erhalten. Die Glykolsäure und die Brom-essigsäure waren von Kahlbaum bezogen; erstere Säure wurde durch Fällern mit Benzol aus Aceton-Lösung, letztere durch Vakuum-Destillation gereinigt. Über die Darstellungen der Chlor- und Brom-bernsteinsäuren wird in den folgenden beiden Mitteilungen berichtet.

Die Reaktionslösungen wurden aus mit carbonat-freier (aus Leitfähigkeits-Wasser und Natrium-amalgam hergestellter) Natronlauge neutralisierten Säure-Lösungen und gegebenenfalls auch Lösungen von Kahlbaums Kupfersulfat zur Analyse, mit Garantieschein, Natriumacetat usw. hergestellt. Die Messungen wurden so ausgeführt, daß nach gewünschten Zeiten Proben herausgenommen und mit Baryt oder Natron gegen Phenol-phthalein neutralisiert wurden, wonach in den in Frage kommenden Fällen kohlen-saures Wasser hinzugefügt und abgespaltenes Halogen nach Mohr bestimmt wurde. Falls auch Kupfersulfat anwesend war, wurde vor dem Titrieren eine dem Sulfat genau entsprechende Menge einer frisch bereiteten Lösung von Kalium-xanthogenat zugefügt; daß die dabei entstandene Fällung von Cupro-xanthogenat und Dixanthogen die Bestimmung nicht stört, geht aus den folgenden Kontrollversuchen hervor:

10.00 ccm 0.1-n. CuSO<sub>4</sub>-Lösung + 20 ccm Wasser + 10.26 ccm 0.1124-n. Salzsäure + 10.00 ccm einer 0.1-n. Lösung von Kaliumxanthogenat verbrauchten 3.60 (ber. 3.59) ccm 0.3215-n. Natronlauge. Ein hiermit identisches Gemisch verbrauchte 11.10 (ber. 11.11) ccm 0.1038-n. Baryt.

10.00 ccm einer Lösung von Acetyl-glykolsäure, welche 9.69 ccm 0.1038-n. Baryt erforderten, wurden mit 10.00 ccm 0.02-n. CuSO<sub>4</sub> und derselben Menge 0.02-n. Kalium-xanthogenat versetzt; sie verbrauchten dann unmittelbar 9.71 ccm und bei einem anderen Versuch nach 1/2 Stde. 9.70 ccm derselben Lauge. — 10.00 ccm derselben Säure-Lösung, 20 ccm Wasser, 10.00 ccm 0.1-n. CuSO<sub>4</sub> und dieselbe Menge 0.1-n. Kaliumxanthogenat verbrauchten unmittelbar 9.71 ccm und 1/2 Stde. nach dem Zusatz des Xanthogenats 9.68 ccm Baryt.

<sup>22)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 84, 455 [1913]; B. 45, 3002 [1912]. — Der Schmelzpunkt der *l*(-)-Acetyl-äpfelsäure wurde jetzt bei schnellem Erhitzen zu 139—140° und bei langsamem zu 135—136° gefunden. 0.5090 g Säure, in Essigester zu 10.04 ccm gelöst, zeigten  $\alpha_D = -1.22^\circ$ ;  $[\alpha]_D = -24.1^\circ$  und  $[M]_D = -42.4^\circ$ .

10.00 ccm einer 0.1-n. Lösung von glykolsaurem Barium, 20 ccm Wasser, 10.00 ccm 0.1-n.  $\text{CuSO}_4$  und 10.00 ccm 0.1-n. Kaliumxanthogenat gaben ein Gemisch, welches gegen Phenol-phthalein nach Zusatz eines Tropfens 0.1038-n. Baryt rot wurde. Nach Zusatz von 1.08 ccm 0.1124-n.  $\text{HCl}$  wurde wieder Rotfärbung mit 1.18 (ber. 1.17) ccm derselben Lauge erhalten.

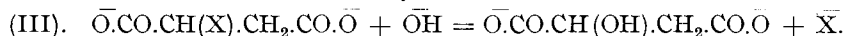
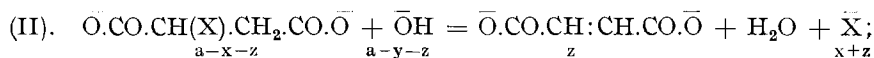
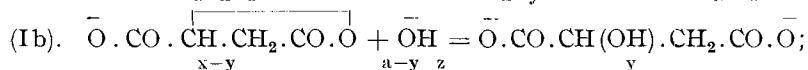
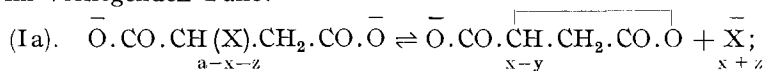
Bei den Halogen-Bestimmungen störten die schwefel-haltigen Fällungen den Umschlag etwas, indem die von dem Silberchromat herrührende Rotfärbung bald von grauschwarzen Verfärbungen verdeckt wurde. Dies konnte allerdings durch Abfiltrieren der Fällung vor dem Titrieren vermieden werden, aber da eine solche Operation nicht schnell genug vorgenommen werden konnte, wurde sie im allgemeinen unterlassen und lieber eine Unsicherheit von ein paar Tropfen Silberlösung mit in den Kauf genommen.

Stockholm, Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Juli 1927.

### 389. Bror Holmberg: Stereochemische Studien, XV.: Die alkalische Zersetzung der Monochlor-bernsteinsäure.

(Eingegangen am 18. August 1927.)

Als gleichzeitig  $\alpha$ - und  $\beta$ -haloid-substituierte Säuren können die Monohalogen-bernsteinsäuren von Alkalien sowohl zur Oxy-säure (Äpfelsäure) verseift, wie zu ungesättigter Säure (Fumarsäure) zersetzt werden. Wie kinetische Untersuchungen gezeigt haben, verläuft indessen die direkte Verseifung auch einfacherer  $\alpha$ -haloid-substituierter Säuren oft so langsam, daß auch kompliziertere Reaktionsmechanismen sich geltend machen können, und eine solche, bei den Monohalogen-bernsteinsäuren sicher nachgewiesene Komplikation<sup>1)</sup> ist die primäre Bildung eines Lactons. Dieses besteht hier aus einem  $\beta$ -Lacton (der Lacton-äpfelsäure), welches dann weiter zur Oxy-säure verseift wird; das vollständige Reaktionsschema wird demnach im vorliegenden Falle:



Wegen der viel größeren Geschwindigkeit einer Reaktion vom Typus (II) als einer in Übereinstimmung mit der Gleichung (III) verlaufenden dürfte jedoch die direkte Verseifung der Monohalogen-bernsteinsäuren neben ihrer Zersetzung zu Fumarsäure kaum in Betracht kommen können<sup>1)</sup>; aber selbst wenn dies der Fall wäre, so würden die kinetischen Verhältnisse, insoweit die Halogen-Abspaltung oder der Alkali-Verbrauch in Betracht kommen, dadurch nicht verändert werden, denn die Reaktionen (II) und

<sup>1)</sup> vergl. die auf S. 2198 folgende Mitteilung.