

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. HCl wurde wieder Rotfärbung mit 1.18 (ber. 1.17) ccm derselben Lauge erhalten.

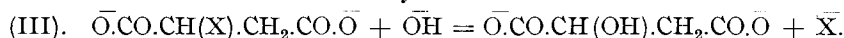
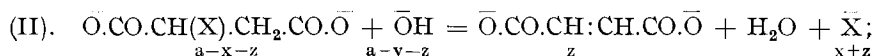
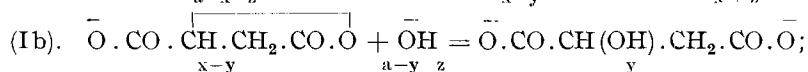
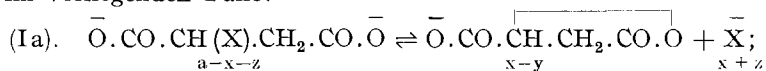
Bei den Halogen-Bestimmungen störten die schwefel-haltigen Fällungen den Umschlag etwas, indem die von dem Silberchromat herrührende Rotfärbung bald von grauschwarzen Verfärbungen verdeckt wurde. Dies konnte allerdings durch Abfiltrieren der Fällung vor dem Titrieren vermieden werden, aber da eine solche 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.

(III) haben dann zusammen einem bimolekularen Zeitgesetz zu folgen. Wenn der zeitliche Verlauf der Halogen-Ion-Produktion bestimmt wird, kommt dann gemäß der Gleichung (Ia) noch eine monomolekulare<sup>2)</sup> Reaktion hinzu, während man bei Berücksichtigung des Alkali-Verbrauches auch mit der Folgereaktion (Ib) rechnen muß.

Bezeichnen wir die gleich groß gewählten Ausgangs-Konzentrationen des halogen-bernsteinsäuren Salzes und der Base (in Mol. bzw. Gramm-Äquiv. im Liter) mit  $a$ , die nach der Zeit  $t$  (in Stunden) entstandene Menge der Lacton-äpfelsäure mit  $x$ , der daraus gebildeten Äpfelsäure mit  $y$  und der Fumarsäure mit  $z$ , und wird die Reaktion (III) vernachlässigt, so wird die Konzentration des noch vorhandenen halogen-bernsteinsäuren Salzes  $a-x-z$ , der Base  $a-y-z$  und des freigemachten Halogen-Ions  $x+z$  sein. Werden schließlich die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen (Ia), (Ib) und (II) mit  $C_1$ ,  $C_2'$  und  $C_2$  bezeichnet, so bekommen wir die Differentialgleichungen:

$$dx/dt = C_1 (a-x-z) \dots\dots\dots (Ia)$$

$$dy/dt = C_2' (x-y)(a-y-z) \dots\dots\dots (Ib)$$

$$dz/dt = C_2 (a-x-z)(a-y-z) \dots\dots\dots (2)$$

Setzen wir:

$$x + z = y + z = u \dots\dots\dots (3).$$

was bei hinreichend großem Werte für  $C_2'$  (und für  $a$ ) gemacht werden kann, so bekommen wir durch Addition von (Ia) und (2):

$$du/dt = C_2(a-u)(C_1/C_2 + a-u), \text{ und hieraus } C_2 = C_1 \times \frac{a-(a-u) \times e^{C_1 t}}{a[(a-u)e^{C_1 t} - (a-u)]} \dots (4)$$

Daß diese Gleichung (sowohl wie die entsprechende für ungleich große Ausgangs-Konzentrationen der reagierenden Stoffe) dem zeitlichen Verlauf der Halogen-Ion-Produktion bei der Einwirkung von starken Basen auf brom-bernsteinsäure Salze entspricht, zeigte vor längerer Zeit Hj. Johansson<sup>3)</sup> in meinem Laboratorium, und da ich jetzt meine alten Bemühungen, die Verhältnisse bei dem Übergang der Monohalogen-bernsteinsäuren in Äpfelsäure klarzulegen, wieder aufgenommen habe<sup>4)</sup>, so ist es mir wünschenswert erschienen, nachzusehen, ob dieselbe Gleichung (4) auch für die alkalische Zersetzung der Monochlor-bernsteinsäure gültig ist. Für diese Säure habe ich früher<sup>4)</sup>  $C_1 = 0.0042$  (bei  $25^0$  und mit der Zeit in Stunden gerechnet) gefunden, während dieselbe Konstante bei der Brom-bernsteinsäure gleich  $0.15$  ist<sup>5)</sup>; da nun  $C_2'$  in beiden Fällen dieselbe Konstante ist, wird die oben gemachte Annäherungs-Rechnung bei ersterer Säure noch mehr als bei letzterer berechtigt sein. Dies hat sich auch direkt experimentell kontrollieren lassen; denn während Johansson stets etwas kleinere, acidimetrisch ermittelte Werte für  $y+z$  als argentometrisch bestimmte für  $x+z$  fand, geben, wie die unten angeführten Messungen mit chlor-bernsteinsäurem Natrium und Natron zeigen, beide Titrationsverfahren hier praktisch dieselben Zahlen. Deswegen wurde bei den Barium-Versuchen nur der Alkaliverbrauch bestimmt.

Vernachlässigt man die monomolekulare Reaktion (Ia) und berechnet aus den Messungen eine rein bimolekulare Geschwindigkeitskonstante, so

<sup>2)</sup> In hinreichend verdünnten, nicht sauren Lösungen kann die Reaktion (Ia) als einseitig betrachtet werden.

<sup>3)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **81**, 573 [1913].

<sup>4)</sup> Ark. Kemi, Mineral. Geol. **6**, Nr. 8, S. 11 [1916].

<sup>5)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **81**, 582 [1913]; Ark. Kemi, Mineral. Geol. **6**, Nr. 8, S. 8 [1916].

erhält man Werte, welche regelrecht mit steigendem Umsatz mehr oder weniger schnell wachsen. Dagegen geben die (nicht mit der größten, erreichbaren Genauigkeit ausgeführten) Messungen eine annehmbare Konstante  $C_2$ , wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht:

t	(a-u) <sub>acid.</sub>	$C_2$	(a-u) <sub>arg.</sub>	$C_2$	
$a = 0.0167, [Na^+] = 0.05$					
25	0.0144	0.111	0.0143	0.130	Im Mittel $C_2 = 0.102$
72	0.0113	0.089	0.0112	0.101	
144	0.0079	0.086	0.0079	0.086	
285	0.0040	0.094	0.0038	0.118	
$a = 0.0333, [Na^+] = 0.1$					
24	0.0271	0.146	0.0272	0.141	Im Mittel $C_2 = 0.140$
49	0.0224	0.142	0.0225	0.139	
94	0.0164	0.142	0.0165	0.139	
205	0.0087	0.135	0.0087	0.135	
$a = 0.0667, [Na^+] = 0.2$					
13	0.0536	0.211	0.0538	0.206	Im Mittel $C_2 = 0.194$
24	0.0463	0.199	0.0463	0.199	
48	0.0353	0.188	0.0351	0.191	
115	0.0198	0.178	0.0193	0.186	

$a = 0.0167, [ba^+] = 0.05$			$a = 0.0167, [baNO_3] = 0.05, [ba^+] = 0.1$		
t	a-u	$C_2$	t	a-u	$C_2$
24	0.0135	0.311	24	0.0132	0.377
48	0.0113	0.287	48	0.0108	0.364
96	0.0082	0.274	72	0.0089	0.373
216	0.0039	0.307	120	0.0065	0.351
$C_2 = 0.295$			$C_2 = 0.366$		

$a = 0.0333, [ba^+] = 0.1$			$a = 0.0333, [baNO_3] = 0.1, [ba^+] = 0.2$		
t	a-u	$C_2$	t	a-u	$C_2$
12	0.0275	0.389	10	0.0277	0.467
24	0.0235	0.370	22	0.0230	0.456
50	0.0176	0.356	48	0.0163	0.463
120	0.0098	0.336	120	0.0079	0.492
$C_2 = 0.363$			$C_2 = 0.470$		

Aus den Zahlenwerten der Konstante  $C_2$  geht außerdem hervor, daß die Geschwindigkeit der bimolekularen Reaktion von der Art und Konzentration des anwesenden Metall-Ions abhängig ist; analog wie bei den vielen, von mir früher untersuchten Fällen dieser Art von Neutralsalz-Wirkung, Kation-Katalyse<sup>6)</sup> oder primärem kinetischem Salz-Effekt<sup>7)</sup>, läßt sich diese Ab-

<sup>6)</sup> Letzte Mitteilung: Ztschr. physikal. Chem. **97**, 134 [1921].

<sup>7)</sup> Nach J. N. Brönsted, siehe die Fußnote 20 der voranstehenden Mitteilung.

hängigkeit durch einen Exponentialausdruck wiedergeben, da die Geschwindigkeitskonstante  $C_2$  bei Gegenwart von Natriumverbindungen der Quadratwurzel aus der gesamten Na-Konzentration proportional ist, während bei Bariumverbindungen eine Kubikwurzel-Formel gültig ist:

[Na·]	$C_2$	$0.444 \times \sqrt{[\text{Na}\cdot]}$	[ba·]	$C_2$	$0.80 \times \sqrt[3]{[\text{ba}\cdot]}$
0.05	0.102	0.099	0.05	0.295	0.295
0.1	0.140	0.141	0.1	0.366	0.371
0.2	0.194	0.199	0.1	0.363	0.371
			0.2	0.470	0.468

Für die bimolekulare Reaktion zwischen chlor-bernsteinsaurem Natrium und Natron, bzw. chlor-bernsteinsaurem Barium und Baryt, gelten also bei 25° die Formeln:  $C_2 = 0.444 \times [\text{Na}\cdot]^{1/2} = 0.80 \times [\text{ba}\cdot]^{1/3}$ , während gemäß Johansson<sup>3)</sup> die entsprechenden Formeln bei der Brom-bernsteinsäure:  $C_2 = 5.7 \times [\text{Na}\cdot]^1 = 11.8 \times [\text{ba}\cdot]^{1/3}$  (Zeit ebenfalls in Stunden) lauten.

### Beschreibung der Versuche.

Die zu den Versuchen benutzte Chlor-bernsteinsäure bestand aus der reinen *d*(-)-Form, welche in folgender Weise<sup>8)</sup> dargestellt wurde: Eine Lösung von 15 g der gewöhnlichen Asparaginsäure und 25 g Chlor-natrium in 100 ccm 2-n. Salzsäure wurde im Laufe von 1–2 Stdn. unter Umrühren und Kühlen mit Eis mit 12–14 g pulverisiertem Natriumnitrit in mehreren kleinen Portionen versetzt. Etwa 10 Min. nach dem letzten Zusatz von Nitrit wurden 10 g mit etwas Wasser verdünnte Schwefelsäure zugefügt, und nach weiteren 10 Min. wurde das etwas auskristallisierte Chlor-bernsteinsäure enthaltende Gemisch mit 100 + 50 ccm Äther extrahiert. Beim freiwilligen Verdunsten des Äthers wurden dann 14–15 g praktisch reine *d*(-)-Chlor-bernsteinsäure erhalten, welche unter Gasentwicklung bei 174–175° schmolz, das Äquiv.-Gew. 76.2 (ber. 76.25) und  $[\alpha]_D = -55.3^\circ$  (für 0.6 g in 10 ccm Essigester) zeigte. Von diesem Rohprodukt wurden 20 g in 30 g heißem Wasser gelöst, wonach im Eisschrank 13 g Säure vom Schmp. 178° bis 178.5° unt. Zers. (nach schnellem Erhitzen) und  $[\alpha]_D = -56.4^\circ$  (Lösung wie vorher) auskristallisierten. Nach nochmaligem Umkristallisieren in derselben Weise zeigte die Säure den gleichen Schmelzpunkt, das Äquiv.-Gew. 76.3 und unverändertes Drehungsvermögen:

0.6072 g Sbst., in Essigester zu 10.04 ccm gelöst:  $\alpha_D = -3.40^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -56.2^\circ$ ,  $[M]_D = -85.7^\circ$ . — 0.6079 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10.04 ccm gelöst:  $\alpha_D = -3.01^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -49.7^\circ$ ,  $[M]_D = -75.8^\circ$ . — 0.6138 g Sbst., in Wasser zu 10.04 ccm gelöst:  $\alpha_D = -1.30^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -21.3^\circ$ ,  $[M]_D = -32.4^\circ$ . — 0.6105 g Sbst., als saures Na-Salz in Wasser zu 10.04 ccm gelöst:  $\alpha_D = -1.77^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -29.1^\circ$ ,  $[M]_D = -44.4^\circ$ . — 0.6041 g Sbst., als neutrales Na-Salz in Wasser zu 10.04 ccm gelöst:  $\alpha_D = -1.83^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -30.4^\circ$  und  $[M]_D = -46.4^\circ$ .

Eine Lösung der Säure in 2-n. Kochsalz-Lösung ließ nach 262 Stdn. bei 25° keine wahrnehmbare Abnahme des Drehungsvermögens erkennen. Eine Lösung von 1.008 g Säure in 25 ccm 2-n. HCl, welche  $2\alpha_D = -1.46^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -18.1^\circ$  und  $[M]_D = -27.6^\circ$  zeigte, und von welcher 2.00 ccm zur Neutralisation 15.41 ccm 0.3215-n. NaOH verbrauchten, ergab nach 40 Tagen

<sup>8)</sup> vergl. B. 59, 1569 [1926].

bei  $25^{\circ}$   $2 \alpha_D = -1.29^{\circ}$ ; 2.00 ccm der Lösung verbrauchten dann 15.46 ccm derselben Lauge. Nach dem Aufbewahren mit Äther ausgezogene Säure schmolz unt. Zers. bei  $177-178^{\circ}$  und besaß das Äquiv.-Gew. 76.0 und  $[\alpha]_D = -52.7^{\circ}$  (für 0.6 g in 10 ccm Essigester). Im Vergleich mit den aktiven Brom-<sup>9)</sup> und Jod-bernsteinsäuren<sup>10)</sup> wird also die Chlor-bernsteinsäure nur sehr langsam von dem entsprechenden Halogen-Ion racemisiert.

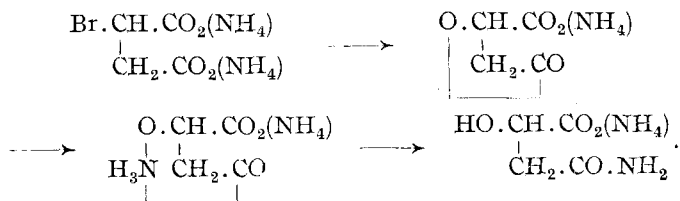
Da die Einwirkung von Alkalien auf die Salze der Chlor-bernsteinsäure ziemlich langsam verläuft, gestalteten sich die kinetischen Messungen sehr einfach. Abgewogene Portionen der Säure wurden mit den erforderlichen Mengen Wasser und Natron- oder Barytlauge (im letzteren Falle in zwei Serien auch mit Bariumnitrat) versetzt, worauf nach gewünschten Zeiten bei  $25.0^{\circ}$  die unverbrauchte Base durch Titrieren mit 0.1-n. Salzsäure und Phenol-phthalein bestimmt wurde. Bei den Natron-Versuchen wurde dann kohlen-saures Wasser zugesetzt und das anwesende, von der Salzsäure und der zerlegten Chlor-bernsteinsäure stammende Chlor-Ion nach Mohr bestimmt.

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

### 390. Bror Holmberg: Stereochemische Studien, XVI.: Die Hydrolyse der Monohalogen-bernsteinsäuren.

(Eingegangen am 18. August 1927.)

In der theoretischen Diskussion, mit welcher er seine Versuche über die von ihm entdeckten, antipodischen Übergänge optisch-aktiver Amino-, Oxy- und Halogen-bernsteinsäuren ineinander abschloß, erörterte P. Walden<sup>1)</sup> u. a. auch die Möglichkeit, daß die Hydrolyse der Chlor-bernsteinsäure als Silbersalz über ein  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Lacton verläuft, und etwa gleichzeitig schlug sein Schüler O. Lutz<sup>2)</sup> für die Einwirkung von Ammoniak auf die Brom-bernsteinsäure die folgende Reaktionsfolge vor:



Derselbe Verfasser bemerkte, daß die Bildung einer intermediären  $\beta$ -Lactonsäure auch bei der Umsetzung jener Säure mit Alkalien angenommen werden kann, und als ich später fand, daß die Brom-bernsteinsäure in ursprünglich neutraler Lösung bedeutend schneller Brom-Ion abspaltet, als sie die Acidität der Lösung vermehrt, deutete ich dieses Verhalten in derselben Weise<sup>3)</sup>. Diese Auffassung wurde durch die auch mit den Chlor- und Jod-bernsteinsäuren<sup>4)</sup> fortgesetzten Versuche bestätigt, und zum Schluß konnte

<sup>9)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **88**, 576 [1913].

<sup>10)</sup> A. Westerlund, B. **48**, 1179 [1915]; B. Holmberg, Ark. Kemi, Mineral. Geol. **6**, Nr. 23, S. 21 [1917].

<sup>1)</sup> B. **32**, 1851 [1899].

<sup>2)</sup> C. **1900**, II 1009.

<sup>3)</sup> B. **45**, 1713 [1912].

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **87**, 465, **88**, 551 [1913]; Ark. Kemi, Mineral. Geol. **6**, Nr. 8 [1916] und Nr. 23 [1917].