

wurden so 22–23 g (luft-trocknes) Salz gewonnen. Letzteres wurde in der Weise 3-mal umkrystallisiert, daß es in der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge 65-proz. Alkohols unter gelindem Erwärmen aufgenommen und die Lösung dann bis zum 3-fachen Volumen mit Wasser verdünnt wurde. So ergaben sich 13–15 g Salz, die nicht weiter umkrystallisiert wurden. 0.433 g des 2-mal umkrystallisierten Salzes zeigten, in 96-proz. Alkohol zu 15 ccm gelöst,  $[\alpha] = -3.12^{\circ}$ ; 3- und 4-mal umkrystallisiertes Salz, in derselben Weise gelöst, zeigte  $[\alpha] = -3.18^{\circ}$  bzw.  $[\alpha] = -3.20^{\circ}$ , während 0.298 g Cinchonidin und 0.119 g *racem.* Säure (= 0.435 g Salz), zu 15.00 ccm in 96-proz. Alkohol gelöst, bei  $14^{\circ}$   $[\alpha] = -2.23^{\circ}$  zeigten.

0.3359 g Sbst.: 0.0899 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3107 g Sbst. verloren über Schwefelsäure in 1 bzw. 2 Tagen 0.0123 bzw. 0.0124 g.

2 C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>S + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. S 3.72, H<sub>2</sub>O 4.18. Gef. S 3.68, H<sub>2</sub>O 3.99.

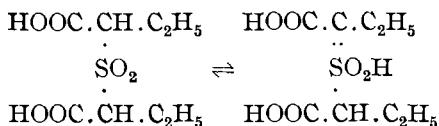
Aus dem Salz wurde die Säure durch verd. Schwefelsäure freigemacht und 2-mal mit etwa 150 ccm Äther ausgeschüttelt, wobei man nicht darauf wartete, daß die Äther-Lösung klar durchsichtig erschien. Sie mußte deshalb filtriert werden; im übrigen wurde wie oben bei der (+)-Form verfahren. Die in trockenem Äther übergeführte Säure zeigte ein spez. Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D^{14} = 66^{\circ}$ , ließ sich aber schon durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Äther, das letzte Mal unter Benzin-Zusatz, zu einer Säure mit der früher gefundenen maximalen Drehung  $[\alpha]_D^{14} = 106.7^{\circ}$  reinigen. So wurden aber nur 1.3–1.4 g reine (–)-Säure oder 11–12 % der angewandten *racem.* Säure erhalten. Wenn man mithin mittels des Cinchonidin-Salzes nur eine partielle Zerlegung erreichen kann, so genügt diese doch, um reine aktive Säure durch Umkrystallisieren zu gewinnen.

Die im Voranstehenden beschriebene Zerlegung betrachte ich als notwendige Einleitung zu der folgenden Abhandlung, und es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß sie unter der Voraussetzung durchgeführt worden ist, daß nur diejenigen stereoisomeren Formen vorhanden sind, die sich nach der Theorie von van't Hoff und le Bel voraussehen lassen.

## 126. R. Ahlberg: Kinetische Studien über die Umlagerung der aktiven $\alpha$ -Sulfon-di-*n*-buttersäuren.

(Eingegangen am 24. Januar 1928.)

Die Inaktivierung der aktiven  $\alpha$ -Sulfon-dicarbonensäuren ist als eine Keto-Enol-Keto-Umlagerung anzusehen<sup>1)</sup>:



Die Geschwindigkeit dieser Inaktivierung nimmt mit wachsender Molekulargröße stark ab.

<sup>1)</sup> vergl. Journ. prakt. Chem. [2] **107**, 241 [1924].

So habe ich für die  $\alpha$ -Sulfon-dibuttersäure eine Halbzeit von etwa 4 Stdn. für die Inaktivierung der Säure in wäßriger Lösung bei etwa  $20^{\circ}$  gefunden, während für die  $\alpha$ -Sulfon-diisovaleriansäure die entsprechende Halbzeit zu etwa 70 Stdn. festgestellt wurde<sup>1)</sup>. Vor kurzem ist von H. J. Backer und Meijer<sup>2)</sup> auch die  $\alpha$ -Sulfon-dipropionsäure zerlegt und die entsprechende Halbzeit zu 1.9 Stdn. bei  $20^{\circ}$  bestimmt worden; außerdem ist in dem auf S. 827 folgenden Aufsatz für die  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha,\alpha'$ -sulfon-di-propionsäure von mir eine Halbzeit von 2.5—3 Stdn. gefunden worden. Durch die in der oben zitierten Abhandlung bei der  $\alpha$ -Sulfon-di-*n*-buttersäure angeführten orientierenden kinetischen Versuche, die wegen der Unzuverlässigkeit des Thermostaten wahrscheinlich nur bei etwa  $20^{\circ}$  ausgeführt wurden, schien die Inaktivierungs-Geschwindigkeit für die angewandten Konzentrationen von 0.13—0.35 Mol. im Liter mit der Verdünnung zu steigen. Von Interesse waren weiter die Befunde, daß die aktiven Säuren in Aceton-Lösung, sowie die neutrale oder nur äußerst schwach saure Wasser-Lösung ihrer Natrium-Salze sehr beständig sind, während in einer genügend alkalischen Lösung die Racemisation sich sofort vollzieht.

Die weiter unten angeführten Versuche haben bestätigt, daß die Umlagerung der freien Säure in Wasser-Lösung in dem früher untersuchten Konzentrationsgebiet um so schneller verläuft, je verdünnter die Lösung ist. Beim Erweitern der Versuche zu noch kleineren Konzentrationen (0.13- bis 0.0125-molare Lösungen) wurde als neues, überraschendes Ergebnis gefunden, daß bei etwa 0.1-molarer Lösung ein Maximum der Inaktivierungs-Geschwindigkeit vorliegt (Kurve I).

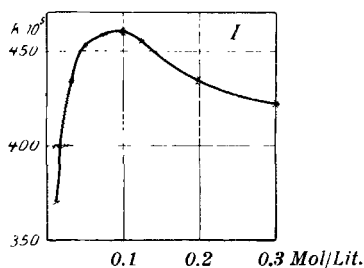


Fig. 1.

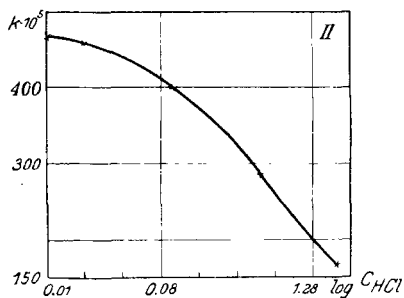


Fig. 2.

Für Lösungen, die in Bezug auf die Sulfon-dibuttersäure 0.1-molar waren und mit verschiedenen Mengen von Chlorwasserstoff (0.01—2.0 Mol. im Liter) versetzt worden waren, zeigte sich bei einer Chlorwasserstoff-Konzentration von 0.01 Mol. im Liter ein schwaches Maximum (Kurve II), wonach mit wachsender Chlorwasserstoff-Konzentration die Inaktivierungs-Geschwindigkeit stetig fiel.

Bei einer 0.1-molaren Wasser-Lösung der Säure, die mit Natriumhydroxyd teilweise neutralisiert war, wurde ebenfalls ein allerdings nur schwaches Maximum der Umlagerungs-Geschwindigkeit gefunden, und zwar bei einer Lösung, die zu  $\frac{1}{8}$  neutralisiert war. Wenn mehr als etwa  $\frac{1}{4}$  der Säure neutrali-

<sup>2)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 212 [1927].

siert wird, fällt die Umlagerungs-Geschwindigkeit beinahe linear mit der Abnahme der freien Säuremenge, um bei vollständig neutraler Lösung praktisch gleich Null zu werden (Kurve III).

Schließlich zeigte sich, daß die Umlagerungs-Geschwindigkeit ungefähr dieselbe bleibt (oder sich ein wenig erhöht), wenn die  $\alpha$ -Sulfon-dibuttersäure in ihrer Lösung teilweise durch eine entsprechende molekulare Menge von Orthophosphorsäure ersetzt wurde.

Die für die Messung der Umlagerungs-Geschwindigkeit benutzten aktiven Säuren wurden aus der *racem.*  $\alpha$ -Sulfon-dibuttersäure durch Zerlegen mittels Brucins erhalten<sup>3)</sup>. So wurde die rechtsdrehende Form aus dem ausgefällten Brucin-Salz und die linksdrehende aus der Mutterlauge desselben gewonnen. Beide Formen wurden 2-mal aus getrocknetem Äther umkristallisiert, und hatten in diesem Lösungsmittel in 0.1-molarer Lösung das spez. Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{25} = \pm 107^{\circ}$ .

Die für die Versuche 1–18 und 31–35 benötigten Lösungen wurden einfach so bereitete, daß die abgewogene Menge pulverisierter Säure in Wasser bzw. in Wasser und Chlorwasserstoffsäure oder Phosphorsäure zu dem bestimmten Volumen gelöst wurde. Für die Versuche 20–29 wurde die Säure erst teilweise in Wasser gelöst und dann nur die für jeden Versuch berechnete Menge Natronlauge bis zur vollständigen Auflösung der Säure zugesetzt, so daß alkalische Reaktion vermieden blieb. Bei den Versuchen 1–25 und 31–35 mußte die Lösung vor dem Einfüllen in das Polarimeterrohr oft mehrmals filtriert werden. Das Rohr hatte eine Länge von 1 bzw. 4 dm (in den Tabellen mit  $1\alpha$  resp.  $4\alpha$  angegeben) und war mit Durchflußmantel versehen, durch welchen aus einem Thermostaten Wasser von  $25.70^{\circ} \pm 0.05^{\circ}$ <sup>3a)</sup> mit einer Pumpe getrieben wurde. Etwa 10 Min. nach dem Füllen des Rohrs hatte sich die Temperatur bei  $25.50^{\circ}$  eingestellt, und die erste Ablesung konnte gemacht werden. Dieser folgten von Zeit zu Zeit neue Ablesungen, durch welche die Drehungsverminderung in verschiedenen Zeiten festgestellt wurde.

Die in den Tabellen 26–29 aufgeführten Versuche wurden wegen der kleinen Drehung der betreffenden, teilweise neutralisierten Säure-Lösungen und wegen der langen Versuchszeiten so ausgeführt, daß die bereiteten Lösungen von 25.0 ccm in den Thermostaten bei  $25.6^{\circ}$  gestellt und zu den angegebenen Zeiten je 3.00 ccm abpipettiert wurden. Diese 3 ccm wurden dann mit bestimmten, immer gleichen Quantitäten Äther und Schwefelsäure versetzt und ausgeschüttelt und für die so erhaltenen, beständigen Äther-Lösungen die Drehungen bestimmt.

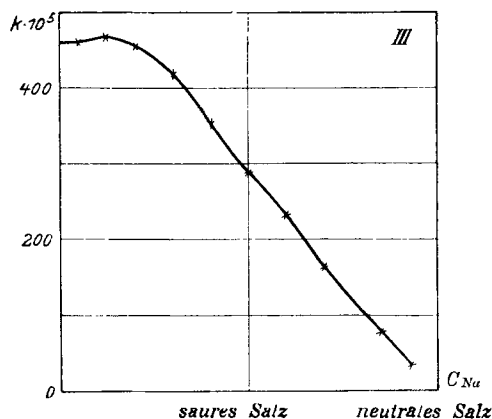


Fig. 3.

<sup>3)</sup> vergl. den voranstehenden Aufsatz.

<sup>3a)</sup> wegen fehlerhafter Korrektur des angewandten Thermometers.

Bei jedem Versuch wurde nach der letzten Ablesung der richtige Gehalt an freier Säure durch Titration kontrolliert; bei der Mehrzahl der Versuche wurde hierbei das vollständige Verschwinden der Drehung abgewartet, was in den Tabellen jedoch nicht angeführt ist.

In den Tabellen 1—35 bedeuten:

- z ..... die Zeit in Minuten, die nach der ersten Ablesung verflossen waren,  
 $1\alpha$  bzw.  $4\alpha$  . die für eine 1 bzw. 4 dm dicke Schicht abgelesene Drehung,  
 k ..... die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen:

$$k = 1/z \cdot \ln \frac{\alpha_0}{\alpha_n} \text{ berechnete Konstante.}$$

Die Zahlen über den Tabellen geben an:

- $C_s$  ..... die Konzentration der  $\alpha$ -Sulfon-dibuttersäure in Mol. pro Liter<sup>4)</sup>, aus der aufgelösten Säuremenge (somit ohne Rücksicht auf evtl. Salz-bildung) berechnet,  
 $CHCl$  ..... die Molarität der Lösung in Bezug auf Chlorwasserstoffsäure (kommt nur in den Tabellen 14—18 vor),  
 $C_{Na}$  ..... die pro Liter zugesetzte Anzahl von Mol. Natriumhydroxyd (kommt nur in den Tabellen 20—29 vor),  
 $CH_3PO_4$  ..... die Molarität der fertigen Lösungen in Bezug auf Phosphorsäure (Tabelle 31—35).

Um eine bessere Übersicht über die bei den verschiedenen Versuchen angewandten Substanzmengen und Konzentrationen zu erhalten, sind diese sämtlichen Werte tabellarisch zusammengestellt. Tabelle 13 faßt alle Versuche zusammen, bei welchen die Sulfon-dibuttersäure in reiner wäßriger Lösung verwendet wurde (Tabelle 1—12). In derselben Weise gibt Tabelle 19 eine Zusammenfassung der Daten für die Versuche in salzsaurer Lösung (Tabelle 14 bis 18), Tabelle 30 eine Zusammenstellung der Daten über die Versuche in teilweise neutralisierter Säurelösung (Tabelle 20—29); die Tabelle 36 schließlich faßt die Daten der Versuche in phosphorsäure-haltigen Lösungen (Tabelle 31—35) zusammen.

In den Tabellen 13, 19, 30 und 36 bedeutet:

- Nr. .... die Nummer des Versuches und der Tabelle.  
 g ..... die abgewogene Sulfon-dibuttersäure-Menge in Grammen,  
 V ..... das Volumen der fertigen Lösung,  
 $ccm_1$  ..... die Anzahl ccm Chlorwasserstoffsäure, die zugesetzt wurden,  
 $n_1$  ..... die Normalität dieser Salzsäure.  
 $ccm_2$  ..... die Anzahl ccm 0.221-n. Natriumhydroxyd-Lösung, die zugesetzt wurden,  
 p ..... der von der Natronlauge neutralisierte Teil der Sulfon-dibuttersäure in %,   
 $ccm_3$  ..... die Anzahl ccm 0.156-molarer  $H_3PO_4$ -Lösung, die zugesetzt wurden,  
 k ..... die Reaktionskonstante der verschiedenen Tabellen.

Über die Bedeutung von  $C_s$ ,  $CHCl$ ,  $C_{Na}$  und  $CH_3PO_4$  vergl. oben.

Tabelle 1.

$$C_s = 0.301.$$

z .....	0	45	117	201	323	471
$-1\alpha$ .....	$2.43^0$	$2.02^0$	$1.49^0$	$1.04^0$	$0.63^0$	$0.31^0$
$k \cdot 10^5$ .....	—	411	418	422	418	437

Im Mittel:  $k = 0.00421$ .

4) Die angeführten Konzentrationen der verschiedenen Substanzen wären bequemer miteinander vergleichbar gewesen, wenn für die Sulfon-dibuttersäure die Normalität angegeben worden wäre. Indessen hängt die Inaktivierungs-Geschwindigkeit und jede Ansicht über den Mechanismus derselben zunächst mit der molaren Konzentration dieser Säure zusammen.

Tabelle 2.

 $C_S = 0.198.$ 

z . . . . .	o	71	127	185	273	440
- $\alpha$ . . . . .	1.76 <sup>0</sup>	1.31 <sup>0</sup>	1.01 <sup>0</sup>	0.78 <sup>0</sup>	0.52 <sup>0</sup>	0.26 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> . . . . .	—	416	437	440	447	435

Im Mittel:  $k = 0.00435.$ 

Tabelle 3.

 $C_S = 0.198.$ 

z . . . . .	p	46	105	180	292	459
- $\alpha$ . . . . .	1.74 <sup>0</sup>	1.43 <sup>0</sup>	1.10 <sup>0</sup>	0.80 <sup>0</sup>	0.49 <sup>0</sup>	0.23 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> . . . . .	—	427	437	432	434	441

Im Mittel:  $k = 0.00434.$ 

Tabelle 4.

 $C_S = 0.125.$ 

z . . . . .	o	25	85	146	216	329	493
-4 $\alpha$ . . . . .	4.43 <sup>0</sup>	3.95 <sup>0</sup>	3.00 <sup>0</sup>	2.29 <sup>0</sup>	1.66 <sup>0</sup>	0.99 <sup>0</sup>	0.48 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> . . . . .	—	459	459	452	454	455	451

Im Mittel:  $k = 0.00455.$ 

Tabelle 5.

 $C_S = 0.100.$ 

z . . . . .	o	57	144	203	288	450
-4 $\alpha$ . . . . .	3.42 <sup>0</sup>	2.62 <sup>0</sup>	1.75 <sup>0</sup>	1.35 <sup>0</sup>	0.91 <sup>0</sup>	0.44 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> . . . . .	—	468	465	458	460	456

Im Mittel:  $k = 0.00461.$ 

Tabelle 6.

 $C_S = 0.100.$ 

z . . . . .	o	29	73	119	185	249	305	430	567
+4 $\alpha$ . . . . .	3.44 <sup>0</sup>	3.01 <sup>0</sup>	2.45 <sup>0</sup>	1.99 <sup>0</sup>	1.47 <sup>0</sup>	1.10 <sup>0</sup>	0.84 <sup>0</sup>	0.48 <sup>0</sup>	0.26 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> . . . . .	—	460	465	460	460	458	462	458	456

Im Mittel:  $k = -0.00460.$ 

Tabelle 7.

 $C_S = 0.075.$ 

z . . . . .	o	23	66	120	183	245	376	550
-4 $\alpha$ . . . . .	2.495 <sup>0</sup>	2.245 <sup>0</sup>	1.84 <sup>0</sup>	1.45 <sup>0</sup>	1.07 <sup>0</sup>	0.82 <sup>0</sup>	0.45 <sup>0</sup>	0.20 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> . . . . .	—	459	461	452	463	454	456	459

Im Mittel:  $k = 0.00458.$ 

Tabelle 8.

 $C_S = 0.0501.$ 

z . . . . .	o	40	105	177	314
-4 $\alpha$ . . . . .	1.65 <sup>0</sup>	1.38 <sup>0</sup>	1.01 <sup>0</sup>	0.75 <sup>0</sup>	0.40 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> . . . . .	—	447	467	446	451

Im Mittel:  $k = 0.00453.$ 

Tabelle 9.

 $C_S = 0.0332.$ 

z . . . . .	o	65	125	239	440
-4 $\alpha$ . . . . .	1.03 <sup>0</sup>	0.78 <sup>0</sup>	0.60 <sup>0</sup>	0.38 <sup>0</sup>	0.14 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> . . . . .	—	429	432	417	454

Im Mittel:  $k = 0.00434.$

Tabelle 10.

$C_S = 0.0250.$

z .....	0	80	188	360
$-4\alpha$ .....	$0.75^0$	$0.555^0$	$0.36^0$	$0.16^0$
$k \cdot 10^5$ .....	—	38	39	43

Im Mittel:  $k = 0.0040.$

Tabelle 11.

$C_S = 0.0125.$

z .....	0	107	319
$-4\alpha$ .....	$0.33^0$	$0.22^0$	$0.09^0$
$k \cdot 10^5$ .....	—	38	41

Im Mittel:  $k = 0.0040.$

Tabelle 12.

$C_S = 0.0124.$

z .....	0	103	218	318
$-4\alpha$ .....	$0.355^0$	$0.245^0$	$0.155^0$	$0.11^0$
$k \cdot 10^5$ .....	—	36	38	37

Im Mittel:  $k = 0.0037.$

Tabelle 13.

Nr.	g	V	$C_S$	$k \cdot 10^5$
1	0.5007	7.00	0.301	421
2	0.3300	7.00	0.198	435
3	0.3300	7.00	0.198	434
4	0.7457	25.0	0.125	455
5	0.5960	25.0	0.100	461
6	0.5966	25.0	0.100	460
7	0.4476	25.0	0.075	458
8	0.2983	25.0	0.050	453
9	0.1976	25.0	0.033	434
10	0.1490	25.0	0.025	400
11	0.0744	25.0	0.0125	400
12	0.0740	25.0	0.0124	370

Tabelle 14.

$C_S = 0.100. C_{HCl} = 0.010.$

z .....	0	27	61	119	193	264	328	485
$-4\alpha$ .....	$3.54^0$	$3.10^0$	$2.67^0$	$2.03^0$	$1.44^0$	$1.04^0$	$0.77^0$	$0.37^0$
$k \cdot 10^5$ .....	—	49 <sup>2</sup>	46 <sup>2</sup>	46 <sup>7</sup>	46 <sup>6</sup>	46 <sup>4</sup>	46 <sup>5</sup>	46 <sup>6</sup>

Im Mittel:  $k = 0.00469.$

Tabelle 15.

$C_S = 0.100. C_{HCl} = 0.020.$

z .....	0	38	77	128	191	252	312	402	555
$-4\alpha$ .....	$3.42^0$	$2.88^0$	$2.38^0$	$1.89^0$	$1.42^0$	$1.07^0$	$0.83^0$	$0.55^0$	$0.27^0$
$k \cdot 10^5$ .....	—	45 <sup>2</sup>	47 <sup>1</sup>	46 <sup>3</sup>	46 <sup>0</sup>	46 <sup>1</sup>	45 <sup>4</sup>	45 <sup>5</sup>	45 <sup>8</sup>

Im Mittel:  $k = 0.00459.$

Tabelle 16.

$C_S = 0.100. C_{HCl} = 0.100.$

z .....	0	60	120	185	254	330	525
$-4\alpha$ .....	$3.81^0$	$2.99^0$	$2.35^0$	$1.81^0$	$1.37^0$	$1.03^0$	$0.46^0$
$k \cdot 10^5$ .....	—	40 <sup>4</sup>	40 <sup>3</sup>	40 <sup>2</sup>	40 <sup>3</sup>	39 <sup>6</sup>	40 <sup>3</sup>

Im Mittel:  $k = 0.00402.$

Tabelle 17.

 $C_S = 0.100$ .  $C_{HCl} = 0.475$ .

z . . . . .	0	59	123	198	283	418	693
—4 $\alpha$ . . . .	3.45 <sup>0</sup>	2.90 <sup>0</sup>	2.41 <sup>0</sup>	1.93 <sup>0</sup>	1.52 <sup>0</sup>	1.03 <sup>0</sup>	0.47 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> . . . .	—	294	292	293	290	289	288

Im Mittel:  $k = 0.00291$ .

Tabelle 18.

 $C_S = 0.100$ .  $C_{HCl} = 2.00$ .

z . . . . .	0	50	141	242	337	491	722	1352
—4 $\alpha$ . . . .	3.84 <sup>0</sup>	3.53 <sup>0</sup>	3.04 <sup>0</sup>	2.56 <sup>0</sup>	2.17 <sup>0</sup>	1.68 <sup>0</sup>	1.14 <sup>0</sup>	0.39 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> . . . .	—	168	166	168	169	168	168	169

Im Mittel:  $k = 0.00168$ .

Tabelle 19.

 $V = 25.0$ .  $C_S = 0.100$ .

Nr.	g	ccm <sub>1</sub>	n <sub>1</sub>	C <sub>HCl</sub>	k. 10 <sup>5</sup>
14	0.5964	2.47	0.1043	0.010	469
15	0.5962	4.79	0.1043	0.020	459
16	0.5966	2.62	0.950	0.100	402
17	0.5972	12.48	0.950	0.475	291
18	0.5967	12.17	4.10	2.00	168

Tabelle 20.

 $C_S = 0.100$ .  $C_{Na} = 0.010$  ( $p = 5.0\%$ ).

z . . . . .	0	28	74	103	147	211	292	450
4 $\alpha$ . . . . .	3.325 <sup>0</sup>	2.92 <sup>0</sup>	2.37 <sup>0</sup>	2.07 <sup>0</sup>	1.69 <sup>0</sup>	1.27 <sup>0</sup>	0.87 <sup>0</sup>	0.42 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> . . . .	—	464	458	460	460	456	459	460

Im Mittel:  $k = 0.00460$ .

Tabelle 21.

 $C_S = 0.100$ .  $C_{Na} = 0.025$  ( $p = 12.5\%$ ).

z . . . . .	0	43	103	170	244	342	490
4 $\alpha$ . . . . .	2.99 <sup>0</sup>	2.44 <sup>0</sup>	1.845 <sup>0</sup>	1.36 <sup>0</sup>	0.95 <sup>0</sup>	0.60 <sup>0</sup>	0.31 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> . . . .	—	473	469	463	470	470	463

Im Mittel:  $k = 0.00468$ .

Tabelle 22.

 $C_S = 0.100$ .  $C_{Na} = 0.040$  ( $p = 20\%$ ).

z . . . . .	0	40	85	151	216	291	440
4 $\alpha$ . . . . .	2.43 <sup>0</sup>	2.04 <sup>0</sup>	1.63 <sup>0</sup>	1.21 <sup>0</sup>	0.92 <sup>0</sup>	0.66 <sup>0</sup>	0.34 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> . . . .	—	437	470	462	450	448	447

Im Mittel:  $k = 0.00452$ .

Tabelle 23.

 $C_S = 0.100$ .  $C_{Na} = 0.060$  ( $p = 30\%$ ).

z . . . . .	0	40	103	170	241	318	470
4 $\alpha$ . . . . .	2.61 <sup>0</sup>	2.205 <sup>0</sup>	1.68 <sup>0</sup>	1.285 <sup>0</sup>	0.96 <sup>0</sup>	0.69 <sup>0</sup>	0.38 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> . . . .	—	422	428	417	415	418	410

Im Mittel:  $k = 0.00418$ .

Tabelle 24.

 $C_S = 0.100.$   $C_{Na} = 0.080$  ( $p = 40\%$ ).

z .....	0	60	137	243	432	675
4 $\alpha$ .....	2.16 <sup>0</sup>	1.76 <sup>0</sup>	1.34 <sup>0</sup>	0.92 <sup>0</sup>	0.45 <sup>0</sup>	0.20 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> .....	—	341	349	351	363	352

Im Mittel:  $k = 0.00351$ .

Tabelle 25.

 $C_S = 0.100.$   $C_{Na} = 0.100$  ( $p = 50\%$ ).

z .....	0	58	124	177	290	440	655
4 $\alpha$ .....	1.54 <sup>0</sup>	1.31 <sup>0</sup>	1.07 <sup>0</sup>	0.94 <sup>0</sup>	0.67 <sup>0</sup>	0.43 <sup>0</sup>	0.22 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> .....	—	279	294	279	287	290	297

Im Mittel:  $k = 0.00289$ .

Tabelle 26.

 $C_S = 0.100.$   $C_{Na} = 0.120$  ( $p = 60\%$ ).

z .....	0	89	342	552
4 $\alpha$ .....	0.94 <sup>0</sup>	0.76 <sup>0</sup>	0.42 <sup>0</sup>	0.27 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> .....	—	239	236	226

Im Mittel:  $k = 0.00234$ .

Tabelle 27.

 $C_S = 0.100.$   $C_{Na} = 0.140$  ( $p = 70\%$ ).

z .....	0	353	550	1124	1470
4 $\alpha$ .....	0.94 <sup>0</sup>	0.52 <sup>0</sup>	0.38 <sup>0</sup>	0.15 <sup>0</sup>	0.09 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> .....	—	168	165	163	160

Im Mittel:  $k = 0.00164$ .

Tabelle 28.

 $C_S = 0.100.$   $C_{Na} = 0.170$  ( $p = 85\%$ ).

z .....	0	501	1156	1464	1921	2640
4 $\alpha$ .....	0.97 <sup>0</sup>	0.65 <sup>0</sup>	0.42 <sup>0</sup>	0.34 <sup>0</sup>	0.19 <sup>0</sup>	0.12 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> .....	—	80	72	72	85	79

Im Mittel:  $k = 0.00078$ .

Tabelle 29.

 $C_S = 0.100.$   $C_{Na} = 0.187$  ( $p = 93.3\%$ ).

z .....	0	645	1450	2310	4290
4 $\alpha$ .....	0.87 <sup>0</sup>	0.72 <sup>0</sup>	0.54 <sup>0</sup>	0.39 <sup>0</sup>	0.21 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> .....	—	29	33	35	33

Im Mittel:  $k = 0.00033$ .

Tabelle 30.

 $V = 25.0.$   $C_S = 0.100.$ 

Nr.	g	ccm <sub>2</sub>	C <sub>Na</sub>	p	k. 10 <sup>5</sup>
20	0.5958	1.13	0.010	5.0	460
21	0.5945	2.82	0.025	12.5	468
22	0.5965	4.53	0.040	20	452
23	0.5954	6.79	0.060	30	418
24	0.5963	9.05	0.080	40	351
25	0.5975	11.31	0.100	50	289
26	0.5955	13.56	0.120	60	234
27	0.5959	15.83	0.140	70	164
28	0.5970	19.25	0.170	85	78
29	0.5964	21.09	0.187	93.3	33



Tabelle 31.

 $C_S = 0.075^5$ .

z .....	0	38	74	95.5	233	384
4 $\alpha$ .....	2.56 <sup>0</sup>	2.14 <sup>0</sup>	1.83 <sup>0</sup>	1.65 <sup>0</sup>	0.89 <sup>0</sup>	0.45 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> .....	—	472	454	460	453	453

Im Mittel:  $k = 0.00458$ .

Tabelle 32.

 $C_S = 0.050$ .  $C_{H_3PO_4} = 0.025$ .

z .....	0	54	112	200	506
4 $\alpha$ .....	1.67 <sup>0</sup>	1.30 <sup>0</sup>	1.01 <sup>0</sup>	0.67 <sup>0</sup>	0.21 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> .....	—	464	449	457	(410

Im Mittel:  $k = 0.00456$ .

Tabelle 33a).

 $C_S = 0.025$ .  $C_{H_3PO_4} = 0.050$ .

z .....	0	73	259
4 $\alpha$ .....	0.81 <sup>0</sup>	0.57 <sup>0</sup>	0.24 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> .....	—	481	470

Im Mittel:  $k = 0.00476$ .

Tabelle 33b).

 $C_S = 0.025$ .  $C_{H_3PO_4} = 0.050$ .

z .....	0	64	211
4 $\alpha$ .....	0.73 <sup>0</sup>	0.54 <sup>0</sup>	0.26 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> .....	—	471	489

Im Mittel:  $k = 0.00480$ .

Tabelle 34.

 $C_S = 0.200$ .

z .....	0	41	82	164	355
1 $\alpha$ .....	1.82 <sup>0</sup>	1.52 <sup>0</sup>	1.27 <sup>0</sup>	0.89 <sup>0</sup>	0.37 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> .....	—	439	439	436	449

Im Mittel:  $k = 0.00441$ .

Tabelle 35.

 $C_S = 0.075$ .  $C_{H_3PO_4} = 0.125$ .

z .....	0	62	135	243	370
4 $\alpha$ .....	2.65 <sup>0</sup>	1.97 <sup>0</sup>	1.395 <sup>0</sup>	0.87 <sup>0</sup>	0.48 <sup>0</sup>
k. 10 <sup>5</sup> .....	—	478	475	458	462

Im Mittel:  $k = 0.00468$ .

Tabelle 36.

Nr.	g	V	$C_S$	ccm <sub>8</sub>	$C_{H_3PO_4}$	$C_S H_3PO_4$	k. 10 <sup>5</sup>
31	0.4453	25.0	0.075	—	—	0.075	458
32	0.2970	25.0	0.050	4	0.025	0.075	456
33a	0.1478	25.0	0.025	8	0.050	0.075	476
33b	0.1485	25.0	0.025	8	0.050	0.075	480
34	0.3332	7.00	0.200	—	—	0.200	441
35	0.4455	25.0	0.075	20	0.125	0.200	468

Zu den verschiedenen Versuchen sei weiter bemerkt, daß die Tabelle 1 mit einer Lösung erhalten worden ist, die bei etwa 18<sup>0</sup> mit aktiver Sulfonbuttersäure beinahe gesättigt war, und daß Versuche mit kleineren Konzentrationen als 0.0125 Mol. im Liter wegen der höchstmöglichen Rohrlänge von 4 dm nicht angestellt werden konnten. Schon bei letztgenannter Konzentration war die Genauigkeit sehr gering.

<sup>5</sup>) Die Versuche 31 und 34 sind Wiederholungen der Versuche 2 und 7. Sie sind aber mit Säure aus einer neuen Zerlegung durchgeführt, die für 31—35 angewandt wurde.

Von den Kurven I–III (S. 818/19) zeigt, wie dort erwähnt, Kurve I den Zusammenhang zwischen der Inaktivierungs-Geschwindigkeit und der Molarität der Lösung an Sulfon-dibuttersäure; Kurve II erläutert den Zusammenhang zwischen der Inaktivierungs-Geschwindigkeit der Sulfon-dibuttersäure in 0.1-molarer Lösung und der Normalität der Lösung in Bezug auf Chlorwasserstoffsäure. Kurve III schließlich zeigt die Inaktivierungs-Geschwindigkeit einer 0.1-molaren Sulfon-dibuttersäure-Lösung, die in verschiedenem Grade neutralisiert worden ist.

Aus der Kurve III geht ohne weiteres hervor, daß das zweiwertige Ion sehr große Beständigkeit besitzt. Kurve II zeigt freilich eine Verminderung der Racemisations-Geschwindigkeit bei Zusatz von Chlorwasserstoff, aber noch in einer Lösung, die in Bezug auf HCl 2-normal ist, erreicht die Racemisations-Geschwindigkeit  $\frac{1}{3}$  ihres maximalen Wertes. Die Teilnahme des Säure-Moleküls an der Umlagerung dürfte hiernach wahrscheinlich sein, ist aber nicht notwendig. Kurve I zeigt ein Maximum bei etwa 0.1-molarer Lösung. In dieser Lösung ist die Säure bis zu 28% in einwertige Ionen gespalten, und die Annahme liegt darum nahe, daß die Racemisation kein monomolekularer Vorgang sei. Doch zeigen die letzten Versuche (31–36), daß dies wirklich der Fall sein muß. Diese Versuche sind so ausgeführt worden, daß die Gesamt-Konzentrationen an Säuren in den Versuchen 31–33 bzw. 34 und 35 die gleichen sind. Nun hat die Orthophosphorsäure bei 25° die Affinitätskonstante  $k_1 = 0.009$ , während bei der Sulfon-dibuttersäure  $k_1$  ungefähr = 0.012 ist<sup>6)</sup>; sie sind also von ungefähr gleicher Stärke. Bei den Versuchen 31–33 haben mithin sämtliche Lösungen etwa die gleiche Wasserstoff-Ionen-Konzentration und die Sulfon-dibuttersäure etwa den gleichen Dissoziationsgrad, aber ganz verschiedene Konzentrationen (3:2:1). Nun lehrt die Zusammenstellung 36, daß 32 und 33 mit der kleinsten Konzentration an Sulfon-dibuttersäure wenigstens keine Verminderung der Inaktivierungs-Geschwindigkeit aufweisen<sup>6)</sup>. Eine sogar schnellere Racemisation bei verminderter Konzentration tritt deutlich hervor beim Vergleichen der Versuche 34 und 35 miteinander, wo die Konzentrationen der Sulfon-dibuttersäure sich wie 8:3 verhalten. Der monomolekulare Verlauf der Reaktion ist dadurch bewiesen (falls nicht die Wasserstoff-Ionen an der Reaktion teilnehmen; vgl. jedoch Kurve II).

Die Racemisation in alkalischer Lösung verdient, in einem eigenen Abschnitt besprochen zu werden. Es sind hier Unregelmäßigkeiten aufgefunden worden, die mir von größtem Interesse zu sein scheinen. Diese und in noch höherem Grade andere Tatsachen müssen erst näher studiert werden, bevor ein Versuch zweckdienlich sein kann, die Bedeutung zu erforschen, welche die Moleküle und die verschiedenen Ionen-Gattungen für die Racemisation haben. Schließlich muß dann noch das Gleichgewicht zwischen den ineinander übergehenden Formen unter den verschiedenen Bedingungen ermittelt werden, bei denen die Racemisations-Geschwindigkeit bestimmt worden ist. Erst dann kann die Keto-Enol-Umlagerungsgeschwindigkeit bei den verschiedenen Molekül- und Ionen-Gattungen bestimmt werden.

<sup>6)</sup> Die Versuche 33 zeigen freilich einen größeren Wert von  $k$  als der der Tabelle 31. Die Unsicherheit ihrer  $k$ -Werte ist aber groß, was daraus erhellt, daß die Änderung einer der Ablesungen um 0.01° eine Verschiebung des Mittelwertes für  $k$  um 2–3% zur Folge hat. Dazu sei noch bemerkt, daß ein „Mittlerer Kreisapparat“ von Goerz mit etwas einfacheren Ablesungs-Möglichkeiten für sämtliche Versuche angewandt worden ist.