

475. Karl Josephson: Über Umlagerungs-Reaktionen in der Kohlenhydrat-Gruppe, IV. Mitteil.: Zur Kinetik der Umlagerung der 3-Acetyl-monoaceton-glucose.

[Aus d. Institut für allgem. u. organ. Chemie d. Universität Stockholm.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1930.)

Nachdem vor etwa 10 Jahren E. Fischer¹⁾ bei Glyceriden die Verschiebung eines in β -Stellung haftenden Acylrestes unter dem Einfluß von Alkali beschrieben und die intermediäre Bildung eines Ortho-carbonsäure-esters als Zwischenprodukt bei der Umlagerung zur Erklärung für möglich gehalten hatte, wurden später ähnliche Beobachtungen von verschiedener Seite veröffentlicht. Besonders interessant war die von H. Ohle²⁾ 1924 mitgeteilte Beobachtung ähnlicher Acylwanderungen in der Kohlenhydrat-Gruppe. Etwas später beschrieben auch B. Helferich und W. Klein³⁾, sowie B. Helferich, H. Bredereck und A. Schneidmüller⁴⁾ ganz ähnliche Umlagerungen, und bei einem Versuch zur partiellen Verseifung eines gemischt-acylierten β -Methyl-glucosids stieß der Verfasser⁵⁾ auf einige Eigentümlichkeiten, welche wahrscheinlich im Zusammenhang mit einer unter dem Einfluß von schwachem Alkali eintretenden Acylwanderung stehen.

Wegen der bei solchen Umlagerungs-Reaktionen innerhalb der Kohlenhydrat-Gruppe eintretenden Änderungen der spezifischen Drehungen der Substrate ist auch die Möglichkeit gegeben, ähnliche Vorgänge kinetisch eingehender zu studieren. Aus den in einer vorhergehenden Mitteilung⁶⁾ angeführten vorläufigen Versuchen war hinsichtlich der Umlagerung der vom Verfasser zuerst beschriebenen 3-Acetyl-monoaceton-glucose in die 6-Acetyl-monoaceton-glucose gefolgert worden, daß sich diese Umlagerung mit einer Geschwindigkeit vollzieht, welche im untersuchten p_H -Gebiet von ähnlicher Größenordnung wie die Mutarotation eines Zuckers ist. Es wurde auch schon damals der vorläufige Schluß gezogen, daß die Geschwindigkeit dieser Acylverschiebung in dem untersuchten Aciditäts-Bereich wenigstens approximativ der Konzentration der Hydroxyl-Ionen proportional ist.

Diese Versuche mußten aber unter genauer festgestellten Arbeits-Bedingungen nochmals durchgeführt und durch weitere Versuche ergänzt werden, um ein näheres Studium des Mechanismus der Reaktion zu erlauben. Die früheren Versuche waren bei nicht konstant gehaltener Zimmer-Temperatur durchgeführt worden, ohne daß ein Polarimeter-Thermostat benutzt werden konnte. Um hinreichend genaue Versuche ausführen zu können, erschien es mir notwendig, das Polarimeter-Rohr während des Ablaufs der Reaktion in einen bei konstanter Temperatur gehaltenen Polarimeter-Thermostaten einzusenken. Einen solchen Polarimeter-Thermostaten von

1) E. Fischer, B. **53**, 1624 [1920].

2) H. Ohle, B. **57**, 403 [1924]; H. Ohle u. E. Dickhäuser, B. **58**, 2593 [1925].

3) B. Helferich u. W. Klein, A. **450**, 219 [1926], **455**, 173 [1927].

4) B. Helferich, H. Bredereck u. A. Schneidmüller, A. **458**, 111 [1927].

5) K. Josephson, B. **62**, 317 [1929].

6) K. Josephson, A. **472**, 217 [1929]; Svensk kem. Tidskr. **41**, 99 [1929].

zweckmäßiger Konstruktion haben neuerdings L. Ramberg und J. F. Heuberger⁷⁾ beschrieben. Die Anwendung eines Thermostaten dieser Art ist aber nur dann möglich, wenn bei dem Polarimeter der Raum zwischen Polarisator und Analysator frei ist, wie in der von H. Landolt angegebenen Ausführungsform des Lippichschen Polarimeters. Die Anwendung eines Polarimeter-Thermostaten wurde mir nun dadurch ermöglicht, daß sowohl die Schwedische Akademie der Wissenschaften, als auch die Stiftung „Lars Hiertas Minne“ mir Mittel zur Anschaffung eines Thermostaten und eines zweckmäßigen Polarisationsapparates zur Verfügung stellten. Bei der Anwendung des neuen Polarisationsapparates von Schmidt & Haensch (Katalog Ia, Jan. 1926, Fig. 56y) konnten auch die Beobachtungsfehler bei den polarimetrischen Ablesungen im Verhältnis zu den Beobachtungsfehlern bei den vorläufigen Versuchen herabgedrückt werden, zumal das bei den vorläufigen Versuchen benutzte Polarimeter bereits alt und deshalb nicht ganz tadellos war.

Schon bei den früher mitgeteilten Versuchen hatte ich die Beobachtung gemacht, daß wenn die Reaktionskoeffizienten erster Ordnung unter Anwendung der abgelesenen Drehungs-Änderungen als Maß der Konzentrations-Änderungen des Substrates (3-Acetyl-monoaceton-glucose) berechnet wurden, diese Reaktionskoeffizienten während des Fortschreitens der Reaktion beträchtlich abnahmen. Es wurden nun besondere Versuche angestellt, um nachzuprüfen, inwieweit die Drehungs-Änderung bei der Umlagerung auch wirklich als Maß der Konzentrations-Änderung der 3-Acetyl-monoaceton-glucose benutzt werden kann. So wurde die spezifische Drehung der 3-Acetyl-monoaceton-glucose bei verschiedenen Konzentrationen der Lösungen bestimmt und auch besonders nachgeprüft, ob die Drehung der 3-Acetyl-monoaceton-glucose durch die Anwesenheit von 6-Acetyl-monoaceton-glucose oder umgekehrt beeinflußt wird. Sowohl bei den innerhalb des in Betracht kommenden Konzentrations-Gebietes variierten Verdünnungen der 3-Acetyl-monoaceton-glucose, als auch bei Anwesenheit des Umlagerungsproduktes wurden aber innerhalb der Beobachtungsfehler konstante Werte der spezifischen Drehung gefunden.

Bei einem besonderen Versuch (Beilage Nr. 18) wurde auch konstatiert, daß eine Vermischung der 3-Acetyl-monoaceton-glucose mit 6-Acetyl-monoaceton-glucose schon vom Versuchs-Beginn an keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Umlagerung der ersteren Verbindung ausübt. Das Abfallen der aus den Drehungswerten berechneten Reaktionskoeffizienten erster Ordnung hat also nicht seinen Grund in einer „Hemmung“ der Umlagerungs-Reaktion durch das Reaktionsprodukt.

Die folgenden Tabellen 1–3 enthalten drei verschiedene Beispiele zur Erläuterung der Umlagerungs-Kinetik, gemessen mittels der Beobachtung der Drehungs-Änderung der Lösungen. Die Versuche sind alle bei $p_H = 7.19$ und bei $20.00 \pm 0.02^\circ$ ausgeführt. Die Substrat-Konzentration wurde variiert, um nachzuprüfen, ob die Geschwindigkeits-Koeffizienten unabhängig von der Konzentration des Substrates sind.

⁷⁾ L. Ramberg u. J. F. Heuberger, *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 227 [1928].

Tabelle 1.

1.60 g 3-Acetyl-monoaceton-glucose in 20 ccm Gesamtvolumen. $p_H = 7.19$, eingestellt durch $\frac{1}{16}$ -mol. Phosphat.

Min.	Drehung	Drehungs-Änderung	a—x	log (a—x)	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	(—4.04)	—	100	—	—
2	—3.86	—	—	—	—
4	—3.69	—	—	—	—
6	—3.49	0.55	80	903	164×10^{-4}
8	—3.34	0.70	74	869	163
10	—3.21	0.83	69	839	159
15	—3.01	1.03	62	792	139
20	—2.81	1.23	54	732	132
25	—2.62	1.42	47	672	130
30	—2.46	1.58	41	613	127
35	—2.35	1.69	37	568	122
40	—2.24	1.80	33	519	119
50	—2.04	2.00	26	415	117
∞	—1.34	2.70	—	—	—

Tabelle 2.

0.80 g 3-Acetyl-monoaceton-glucose in 20 ccm Gesamtvolumen. $p_H = 7.19$, eingestellt durch $\frac{1}{16}$ -mol. Phosphat.

Min.	Drehung	Drehungs-Änderung	a—x	log (a—x)	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	(—2.03)	—	100	—	—
2	—1.94	—	—	—	—
3	—1.90	—	—	—	—
4	—1.84	—	—	—	—
5	—1.79	0.24	82	914	170×10^{-4}
10	—1.62	0.41	70	845	157
15	—1.52	0.51	62	792	137
20	—1.42	0.61	55	740	131
25	—1.33	0.70	48	681	127
30	—1.25	0.78	42	623	125
40	—1.13	0.90	33	519	119
50	—1.03	1.00	26	415	117
∞	—0.68	1.35	—	—	—

Tabelle 3.

0.40 g 3-Acetyl-monoaceton-glucose in 20 ccm Gesamtvolumen. $p_H = 7.19$, eingestellt durch $\frac{1}{16}$ -mol. Phosphat.

Min.	Drehung	Drehungs-Änderung	a—x	log (a—x)	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	(—1.00)	—	100	—	—
2	—0.95	—	—	—	—
4	—0.90	—	—	—	—
6	—0.86	0.14	79	898	169×10^{-4}
8	—0.82	0.18	73	863	170
10	—0.79	0.21	69	839	163
15	—0.74	0.26	61	785	142
20	—0.69	0.31	54	732	135
25	—0.65	0.35	48	681	128
30	—0.61	0.39	42	623	126
35	—0.58	0.42	37	568	122
40	—0.55	0.45	33	519	121
50	—0.50	0.50	25	398	119
∞	—0.33	0.67	—	—	—

Die letzte Kolumne der Tabellen 1—3 enthält die nach der gewöhnlichen Formel für monomolekulare Reaktionen $k = 1/t \cdot \log(a/a-x)$ berechneten Reaktions-Koeffizienten unter Zugrundelegung der im Polarimeter beobachteten Drehungs-Änderungen als Maß des Umsatzes. Man erkennt sofort, daß diese Werte für die Reaktions-Koeffizienten mit der Zeit stark abnehmen, so daß die Koeffizienten nach etwa 75-proz. Umsatz rund 30% kleiner als die ersten Werte (nach etwa 20% Umsatz) sind. Die aus diesen Einzelwerten der Reaktions-Koeffizienten berechneten Mittelwerte sind für die drei Versuche 137, 135 und 139⁸⁾. Die drei Versuchs-Reihen haben also trotz der von dem monomolekularen Gesetz abweichenden Kinetik sehr gut übereinstimmende Werte für die Reaktions-Koeffizienten ergeben, und die in dieser Weise berechneten Mittelwerte würden unzweifelhaft zum Vergleich der Reaktions-Geschwindigkeiten bei wechselnder Acidität oder Temperatur dienen können, vorausgesetzt, daß sich die Kinetik bei Änderung dieser Bedingungen nicht ändert.

Die nach der üblichen Formel für monomolekulare Reaktionen berechneten Koeffizienten geben jedoch, wie in späterer Zeit besonders G. Schmid⁹⁾ hervorgehoben hat, nicht die zuverlässigsten Werte der Reaktions-Koeffizienten. In dem hier vorliegenden Falle, in welchem die Einzelwerte der monomolekularen Reaktions-Koeffizienten einen Gang aufzeigen, sind aber die aus den Einzelwerten der Koeffizienten berechneten Mittelwerte besonders unzweckmäßig zur Charakterisierung der mittleren Geschwindigkeit der Reaktion. Obwohl die von G. Schmid für monomolekulare Reaktionen angegebene Berechnungsmethode in dem Falle einer Reaktions-Kinetik, wie der hier aus den Drehungswerten berechneten, nicht ganz einwandfrei ist, so erscheint sie mir doch als brauchbar und auch als die zurzeit zweckmäßigste Methode zur Berechnung der mittleren Reaktions-Koeffizienten der hier studierten Vorgänge. Die Berechnung der Koeffizienten nach dieser Methode führt bei den in den Tabellen 1—3 wiedergegebenen Versuchs-Reihen zu den k -Werten: 111, 111 und 110.

Die Figur auf S. 3093 als Beispiel zeigt deutlich den Gang der in der vorletzten Kolumne der Tabelle I und in den Beilagen 1 und 17 angegebenen Logarithmen-Werte. Wäre die Reaktion streng monomolekular, so müßten diese Werte in dem Zeit- $\log(a-x)$ -Diagramm auf einer geraden Linie liegen.

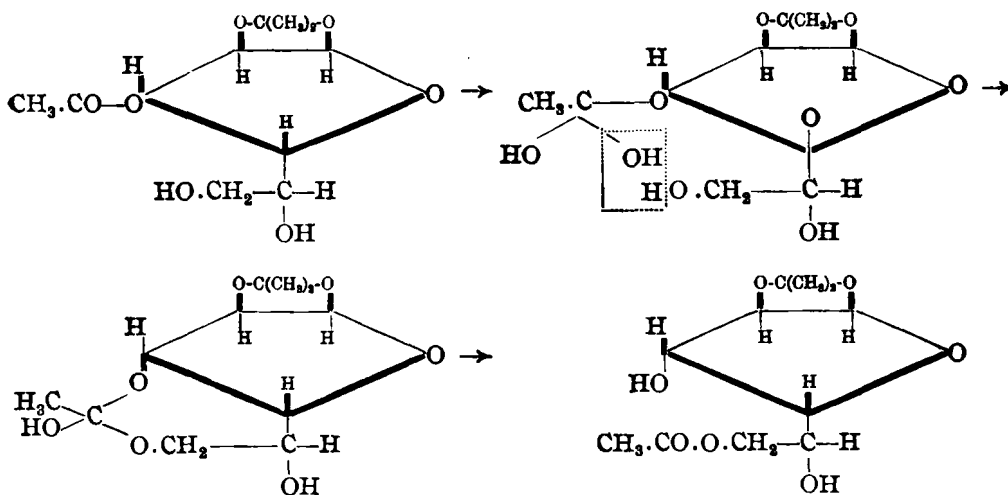
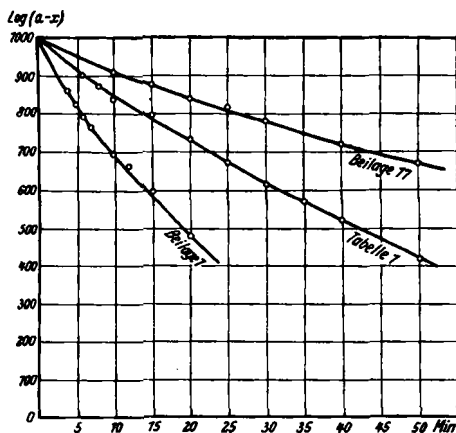
Da nun auch eine Änderung der Kinetik der Umlagerungs-Reaktion bei Änderung der Acidität oder der Temperatur nicht bemerkt wurde, erschien es mir zweckmäßig, die Betrachtungen über den Einfluß der Hydroxyl-

⁸⁾ Diese Werte, wie überhaupt die in dieser Mitteilung berechneten, sind bedeutend kleiner als die in der vorläufigen Mitteilung für entsprechende Aciditäten angegebenen (z. B. bei $pH = 7.1$ früher gefunden $k = 195 \cdot 10^{-4}$). Bei den vorläufigen Versuchen haben unzweifelhaft die vorher besprochenen Unsicherheiten bezüglich der Temperatur, sowie Beobachtungsfehler bei den polarimetrischen Ablesungen zu diesem Verhältnis stark beigetragen. Es scheint aber, als hätte auch ein systematischer Fehler bei den pH -Bestimmungen zu den zu hohen Werten der Reaktions-Koeffizienten bei den vorläufigen Messungen mitgewirkt. Die in dieser Mitteilung elektrometrisch gemessenen Aciditäten stimmten sehr gut mit den aus der Zusammensetzung der Puffer-Lösungen zu berechnenden Werten überein. Bei der früheren Arbeit waren dagegen die von Hrn. Brunius ermittelten pH -Werte (vergl. Svensk kem. Tidskr. 41, 105 [1929]) nicht unwesentlich niedriger als sich nach der Zusammensetzung der Puffer-Mischungen erwarten ließ.

⁹⁾ G. Schmid, Ztschr. physikal.Chem. 119, 8 [1926], 149, 241 [1930].

Ionen-Konzentration und der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Acylwanderung unter Zugrundelegung der nach der Schmidtschen Methode berechneten mittleren Reaktions-Koeffizienten anstatt der früher benutzten Mittelwerte der aus den gewöhnlichen Formeln für monomolekulare Reaktionen berechneten Einzelwerte der Reaktions-Koeffizienten anzustellen.

Eine ganz sichere Erklärung des Abfalls der Reaktions-Koeffizienten erster Ordnung läßt sich zurzeit nicht geben. Es ist aber naheliegend, anzunehmen, daß man — in Übereinstimmung mit den Ausführungen von E. Fischer und zuletzt von W. N. Haworth, E. L. Hirst und E. G. Teece¹⁰⁾ — diese Inkonstanz der aus den Drehungswerten berechneten Reaktions-Koeffizienten in der Bildung eines Zwischenproduktes (mit unbekannter Drehung) zu suchen hat:



Die äußerst leicht eintretende Acylwanderung sollte also in Zusammenhang mit der früher diskutierten¹¹⁾ räumlichen Anordnung der 3- und 6-Hydroxyle, sowie auch mit der Bildung eines Orthoessigsäure-esters gebracht werden. Bei der Diskussion der Umlagerungs-Kinetik ist also eine verschiedene Beeinflussung der Stadien der Reaktion durch die Acidität des Reaktions-Mediums in Betracht zu ziehen.

¹⁰⁾ W. N. Haworth, E. L. Hirst u. E. G. Teece, Journ. chem. Soc. London 1930, 1405.

¹¹⁾ K. Josephson, B. 62, 1913 [1929]; Svensk kem. Tidskr. 42, 12 [1930].

Der umgekehrte Vorgang, d. h. der Übergang der 6-Acetyl-monoaceton-glucose in 3-Acetyl-monoaceton-glucose, welchen W. N. Haworth, E. L. Hirst und E. G. Teece bei ihrer Diskussion der Ergebnisse des Verfassers in den Formelbildern durch umgekehrte Pfeile andeuten wollen, läßt sich in wäßriger Lösung nicht durchführen. Er dürfte aber unter dem kondensierenden Einfluß von Aceton-Salzsäure oder Aceton-Schwefelsäure eintreten, wobei 3-Acetyl-diaceton-glucose gebildet werden sollte in Analogie mit der Bildung der 3-Benzoyl-diaceton-glucose beim Acetonieren der 6-Benzoyl-glucose mit Aceton-Salzsäure¹²⁾. Mit Aceton und wasser-freiem Kupfersulfat läßt sich, wie H. Ohle¹³⁾ gefunden hat, eine entsprechende Umwandlung der 6-Benzoyl-Verbindung nicht durchführen.

In der Tabelle 4 sind die Ergebnisse hinsichtlich des Einflusses der Hydroxyl-Ionen-Konzentration auf die Umlagerungs-Geschwindigkeit der 3-Acetyl-monoaceton-glucose zusammengefaßt. Diese Versuche sind sämtlich bei $20.00 \pm 0.02^{\circ}$ ausgeführt. Die Werte der Reaktions-Koeffizienten, welche in der Kolumne 4 angegeben sind, wurden nach der Schmidtschen Methode ermittelt. Die Berechnung der Hydroxyl-Ionen-Konzentrationen (oh) geschah aus den elektrometrisch ermittelten p_H-Werten unter Anwendung folgender Werte für p_{K_w}:

t = 15 ^o	20 ^o	25 ^o	30 ^o
p _{K_w} = 14.33	14.15	13.98	13.81

Zur Berechnung dieser p_{K_w}-Werte wurde die von N. Bjerrum und A. Unmack¹⁴⁾ neuerdings auf Grund sehr genauer Versuche aufgestellte Interpolations-Formel $p_{K_w} = 14.926 - 0.0420 t + 0.00016 t^2$ benutzt.

Tabelle 4.

Einfluß der Hydroxyl-Ionen-Konzentration auf die Geschwindigkeit der Umlagerung der 3-Acetyl-monoaceton-glucose. t = 20.00 ± 0.02^o. 0.80 g Subst. in 20 ccm Gesamtvolumen. 1/16-mol. Phosphat-Puffer.

Beilage Nr.	p _H	oh	k × 10 ⁴	k/oh × 10 ⁴
1	7.52	0.234 × 10 ⁻⁶	233	10.0
2	7.34	0.155 × 10 ⁻⁶	151	9.7
3	7.19	0.110 × 10 ⁻⁶	113	10.3
4	6.86	0.525 × 10 ⁻⁷	50.3	9.6
5	6.30	0.141 × 10 ⁻⁷	14.2	10.1
6	6.09	0.871 × 10 ⁻⁸	8.72	10.0
7	5.77	0.417 × 10 ⁻⁸	4.04	9.7
8*)	5.07	0.832 × 10 ⁻⁹	0.86	10.3
9*)	4.45	0.200 × 10 ⁻⁹	0.20	10.0

*) Bei diesen beiden langdauernden Versuchen war die Temperatur-Konstanz etwas weniger genau.

Die Zahlen der letzten Kolumne der Tabelle 4 zeigen eine gute Konstanz, insbesondere läßt sich kein Gang in diesen Zahlen erkennen. Die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit der Acylwanderung und Konzentration

¹²⁾ E. Fischer u. H. Noth, B. 51, 321 [1918], u. zw. S. 328.

¹³⁾ H. Ohle, B. 57, 403 [1924].

¹⁴⁾ N. Bjerrum u. A. Unmack, Kong. Danske Vidensk. Selskab mat.-fysiske Medd. 9, 1 [1929], u. zw. S. 98.

der Hydroxyl-Ionen ist somit für ein ziemlich großes Aciditäts-Intervall nachgewiesen, und damit sind die in der vorläufigen Mitteilung gezogenen Schlußfolgerungen in dieser Hinsicht bestätigt worden.

Mit Rücksicht auf die Bedeutung, welche der Änderung von Reaktions-Geschwindigkeiten mit der Temperatur in neueren Diskussionen der chemischen Kinetik zukommt, schien es mir wichtig, auch einige Versuche über die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der hier studierten Reaktion von der Temperatur anzustellen. Zur Bestimmung des Temperatur-Koeffizienten der Umlagerung von 3-Acetyl-monoaceton-glucose wurden deshalb, außer den schon mitgeteilten Versuchen bei 20°, auch einige Versuche bei 15°, 25° und 30° ausgeführt. Um nachzuprüfen, inwieweit die Natur oder die Konzentration des Puffers von größerer Bedeutung für die Reaktions-Geschwindigkeit erscheint, wie dies bei der Mutarotation von z. B. Glucose der Fall ist, habe ich bei 25° auch zwei Versuche mit stark variiertem Phosphat-Konzentration, sowie auch drei Versuche mit Acetat-Puffer angestellt. Die Versuchs-Ergebnisse sind in der Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5.

0.80 g 3-Acetyl-monoaceton-glucose in 20 ccm Gesamtvolumen.

Beilage Nr.	t	pH	oh	k × 10 ⁴	k/oh × 10 ⁴	Puffer
10	15°	7.19	0.725 × 10 ⁻⁷	54.8	7.6	1/16-mol. Phosphat
11	25°	6.82	0.692 × 10 ⁻⁷	86.0	12.4	1/370-mol. Phosphat
12	25°	6.65	0.468 × 10 ⁻⁷	58.8	12.6	1/4-mol. Phosphat
13	25°	6.65	0.468 × 10 ⁻⁷	60.3	12.9	1/16-mol. Acetat
14	25°	6.44	0.288 × 10 ⁻⁷	35.9	12.5	1/16-mol. Acetat
15	25°	5.64	0.457 × 10 ⁻⁸	6.09	13.3	1/16-mol. Acetat
16	30°	6.75	0.871 × 10 ⁻⁷	135	15.5	1/16-mol. Phosphat
17	30°	6.40	0.389 × 10 ⁻⁷	59.8	15.4	1/16-mol. Acetat

In Tabelle 6 stellen wir nun die aus den obigen Tabellen 4 und 5 für die verschiedenen Temperaturen berechneten Mittelwerte der Quotienten k/oh, sowie auch die hieraus berechneten Werte der Quotienten k_{t+5}/k_t für die Temperaturen 15, 20 und 25°, sowie die Quotienten k_{t+10}/k_t für die Temperaturen 15° und 20° bei gleichen Hydroxyl-Ionen-Konzentrationen bei den verschiedenen Temperaturen zusammen.

Tabelle 6.

Temperatur-Koeffizienten der Umlagerung der 3-Acetyl-monoaceton-glucose bei unveränderter Hydroxyl-Ionen-Konzentration.

t	k/oh × 10 ⁴	k _{t+5} /k _t bei unveränderter HO'-Konzentration	k _{t+10} /k _t
15°	7.6	1.32	1.67
20°	10.0	1.27	1.55
25°	12.7	1.22	—
30°	15.5	—	—

Die in dieser Weise berechneten Temperatur-Koeffizienten sind also verhältnismäßig klein. Sie sind kleiner als die für verschiedene HO'-Katalysen im allgemeinen zu berechnenden Werte.

Werden dagegen die Reaktions-Koeffizienten nicht bei gleicher Hydroxyl-Ionen-Konzentration, sondern bei gleicher Wasserstoff-Ionen-Konzentration verglichen, so erhalten wir, auf Grund der starken Änderung des Ionen-Produkts des Wassers mit der Temperatur, viel höhere Werte für die Temperatur-Koeffizienten, wie aus der Tabelle 7 hervorgeht.

Tabelle 7.

Temperatur-Koeffizienten der Umlagerung der 3-Acetyl-monoaceton-glucose bei unveränderter Wasserstoff-Ionen-Konzentration.

t	P_{K_w}	$k' = K_w \times k / \omega h$ bei unveränderter H ⁺ -Konzentrat.	k'_{t+5}/k_t	k'_{t+10}/k_t
15°	14.33	3.6×10^{10}	1.97	3.7
20°	14.15	7.08	1.88	3.3
25°	13.98	13.3	1.75	—
30°	13.81	23.3	—	—

Wegen der nachgewiesenen, wenigstens sehr angenäherten Proportionalität zwischen Umlagerungs-Geschwindigkeit und Konzentration der Hydroxyl-Ionen bei konstant gehaltener Temperatur scheint es mir aber zurzeit am richtigsten zu sein, die Änderung der Reaktions-Geschwindigkeit mit der Temperatur bei unveränderter Hydroxyl-Ionen-Konzentration zur Berechnung der Temperatur-Koeffizienten zu verwenden.

Wenn wir aus den Zahlen der Kolonne 3 in der Tabelle 6 die Werte Q in der von van t' Hoff und von S. Arrhenius¹⁵⁾ zuerst benutzten Formel $\frac{d \ln k}{dt} = \frac{Q}{R \cdot T^2}$ berechnen wollen, so erhalten wir aus der integrierten Gleichung $Q = 0.915 \cdot T \cdot (T + 5) \cdot \log(k_{T+5}/k_T)$ die nachstehenden Werte:

Temperatur-Intervall	15—20°	20—25°	25—30°
Q	9300	8300	7100

Die Werte von Q fallen also mit steigender Temperatur stark ab. Die nach der in dieser Mitteilung angewandten Methode berechneten Reaktions-Koeffizienten lassen sich also nach der Formel von Arrhenius zur Berechnung von Q nicht verwenden. Hinsichtlich der Größenordnung von Q ist nur hervorzuheben, daß Q , ebenso wie die Werte von k_{t+5}/k_t oder k_{t+10}/k_t , kleiner als bei den meisten nicht-enzymatischen Reaktionen (auch den meisten bekannten OH'-Katalysen) ist. Ebenso wie bei vielen enzymatischen Prozessen¹⁶⁾, finden wir sowohl ziemlich niedrige Werte von Q , als auch ein Abfallen dieser Werte bei Erhöhung der Temperatur.

Beschreibung der Versuche.

Zur Versuchs-Methodik.

Bei sämtlichen Versuchen wurden zur Konstant-Haltung der Temperatur die benutzten 2-dm-Polarisationsröhre in einem Polarimeter-Thermostaten aufbewahrt. Die Konstruktions-Zeichnungen dieses Thermostaten verdanke ich Hrn. Dr. J. F. Heuberger, die Herstellung des Apparates der Firma R. Grave in Stockholm. Der Thermostat entspricht im großen und ganzen den von I. Ramberg und J. F. Heuberger¹⁷⁾ beschriebenen, jedoch mit gewissen zweckmäßigen Verbesserungen. So wurde

¹⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. 4, 226 [1889].

¹⁶⁾ siehe hierzu H. v. Euler, Chemie der Enzyme, I. Teil, 3. Aufl., S. 275ff. [1925].

¹⁷⁾ Svensk kem. Tidskr. 40, 227 [1928].

die Achse des Propeller-Rührers nicht durch den Deckel des Thermostaten eingeführt, sondern durch ein durch den Boden des Thermostaten und durch die Thermostaten-Flüssigkeit führendes Messingrohr. Der Propeller war an einem weiteren Rohr befestigt, welches mit seinem oberen Ende an der Achse befestigt wurde. Die Achse des Propeller-Rührers war weiter unterhalb des Thermostaten mittels zweier Kugellager an einem wandfesten, bis unter den Thermostaten-Boden führenden Stativ befestigt. Der Antrieb des Propellers konnte deshalb von einem an einem besonderen wandfesten Stativ befestigten Motor aus geschehen, ohne daß etwaige Erschütterungen auf den Thermostaten übergeleitet wurden. Der Thermostat ruhte mittels dreier Stellschrauben auf einer Marmorplatte, welche die Polarimeter-Grundplatte überspannte, ohne diese zu berühren. Als Polarimeter diente ein von der Firma F. Schmidt & Haensch geliefertes Exemplar mit freiem Raum zwischen Polarisator und Analysator (Katalog Ia, 1926, Nr. 56y).

Als Badflüssigkeit habe ich ein von der Stockholmer Firma Wahlén & Block geliefertes, sehr reines Mineralöl mit niedriger Viscosität, aber verhältnismäßig hohem Flammpunkt benutzt. Dieses Mineralöl war zwar vollkommen wasserhell, aber nicht vollkommen optisch inaktiv. Um diese geringe optische Aktivität der Thermostaten-Flüssigkeit zu kompensieren, wurde in dem Öl eine berechnete Menge *l*-Menthyl-benzoesäure-ester aufgelöst. Es war hierdurch möglich, die optische Aktivität des Öles vollständig auszugleichen. Außerdem wurde das Öl mit etwa 10% Perchlor-äthylen versetzt. Diese Badflüssigkeit hielt sich während 4 Monate wasserhell und blieb auch während dieser Zeit vollkommen optisch inaktiv.

Als Thermoregulator diente ein etwas modifizierter Rambergscher Regulator, der es ermöglichte, mittels eines Relais die Versuchs-Temperaturen mit einer Genauigkeit von $\pm 0.02^\circ$ konstant zu halten.

Als Lichtquelle bei den polarimetrischen Ablesungen fand eine Quecksilber-Punktlampe von der Heraeus Quarzglas-Ges. (Hanau) Verwendung, deren Licht durch die von der Firma Eastman Kodak Company (Rochester, New York, U. S. A.) gelieferten „Wratten Light Filters“ B und E filtrierte wurde; von diesen Filtern wurden nur die gelben Linien des Quecksilber-Spektrums (579 und 577), und zwar mit einer für den vorliegenden Zweck vollkommen ausreichenden Intensität, durchgelassen.

Die pH -Bestimmungen wurden unter Anwendung der Biilmannschen Chinhydronelektrode mit der gesättigten Kalomel-Elektrode als Gegen-Elektrode ausgeführt.

Vor Beginn der Versuche wurden die Lösung des Substrates, sowie auch die Puffer-Lösung und das Polarimeter-Rohr auf die Versuchs-Temperatur vorgewärmt bzw. abgekühlt. Als Zeit 0 wurde der Zeitpunkt des Einpipetierens der Puffer-Lösung in die Lösung des Substrates gewählt. Die erste Ablesung konnte im allgemeinen 2–3 Min. nach diesem Zeitpunkt vorgenommen werden.

Bei der in den meisten Versuchen rasch stattfindenden Drehungs-Änderung der Versuchs-Lösungen wurden die Drehungen bei den verschiedenen, in den Tabellen angegebenen Zeitpunkten in der Weise ermittelt, daß eine Reihe Ablesungen etwa 1 Min. vor und nach dem angegebenen Zeitpunkt vorgenommen und aus diesen Ablesungen die Drehung beim betreffenden Zeitpunkt berechnet wurde. Die in den Tabellen angegebenen Drehungswerte sind also in dieser Hinsicht Mittelwerte von mehreren Ablesungen. Die in den ersten 5–10 Min. vorgenommenen Ablesungen dienen zur Extrapolation der Anfangs-Drehungen.

Optische Drehung der 3-Acetyl-monoaceton-glucose.

0.4702 g Sbst., in Wasser zu 10.00 ccm gelöst, ergaben, im 1-dm-Rohr polarisiert, die Drehung $\alpha = -1.22^\circ$. Somit $[\alpha]_{D}^{20}_{\text{gelb}} = -1.22^\circ \times 10/0.4702 = -25.9^\circ$.

0.5970 g Sbst., in Wasser zu 10 ccm gelöst, ergaben, in derselben Weise polarisiert, die Drehung $\alpha = -1.57^\circ$. Somit $[\alpha]_{D}^{20}_{\text{gelb}} = -1.57^\circ \times 10/0.5970 = -26.3^\circ$.

Die letztere Lösung wurde im Verhältnis 1 : 5 verdünnt, wonach die Drehung im 2-dm-Rohr zu -0.62° bestimmt wurde. Somit $[\alpha]_{\text{H}_2\text{O}}^{20} = -0.62^\circ \times 50/0.5970 \times 2 = -26.0^\circ$.

Eine Lösung der 3-Acetyl-monoaceton-glucose in Wasser, welche im 2-dm-Rohr die Drehung -0.74° zeigte, wurde in 2 Teile geteilt. Zu dem einen Teil wurde ein Tropfen Natronlauge hinzugesetzt und nach einigen Minuten die Lauge mit einem Tropfen Salzsäure neutralisiert. Die Drehung dieser Lösung, welche nun 6-Acetyl-monoaceton-glucose enthielt, betrug im 1-dm-Rohr -0.11° . Nach Mischung der beiden Lösungen wurde die Drehung -0.47° im 2-dm-Rohr, anstatt ber. -0.48° , beobachtet.

Beilagen.

Nr.	pH	Min.	Drehung	Drehungs- Änderung	$a-x$	$\log(a-x)$	$k \times 10^4$
1	7.52	0	(-2.02)	—	—	—	
		2	-1.81	—	—	—	
		2.5	-1.72	—	—	—	
		3	-1.71	—	—	—	
		4	-1.65	0.37	73	863	
		5	-1.58	0.44	67	826	
		6	-1.51	0.51	62	792	
		7	-1.45	0.57	58	763	
		10	-1.34	0.68	50	699	233
		12	-1.29	0.73	46	663	
		15	-1.20	0.82	39	591	
		20	-1.08	0.94	30	477	
		∞	-0.67	1.35	—	—	
2	7.34	0	(-2.01)	—	—	—	
		2	-1.89	—	—	—	
		3	-1.84	—	—	—	
		4	-1.78	—	—	—	
		5	-1.70	0.31	77	886	
		8	-1.59	0.42	69	839	
		10	-1.49	0.52	61	785	
		13	-1.38	0.63	53	724	
		20	-1.23	0.78	42	623	151
		25	-1.16	0.85	37	568	
		30	-1.09	0.92	31	491	
		35	-1.03	0.98	27	431	
		∞	-0.67	1.34	—	—	
3	7.19	0	(-2.03)	—	—	—	
		2	-1.94	—	—	—	
		3	-1.90	—	—	—	
		4	-1.84	—	—	—	
		5	-1.79	0.24	82	914	
		10	-1.62	0.41	70	845	
		15	-1.53	0.50	63	799	
		20	-1.43	0.60	56	748	
		25	-1.32	0.71	47	672	113
		30	-1.25	0.78	42	623	
		40	-1.13	0.90	33	519	
		50	-1.03	1.00	26	415	
		∞	-0.68	1.35	—	—	

Nr.	ρ_H	Min.	Drehung	Drehungs- Änderung	$a-x$	$\log(a-x)$	k. ro ⁴
4	6.86	0	(-2.07)	—	—	—	
		2	-2.00	—	—	—	
		4	-1.92	—	—	—	
		6	-1.86	—	—	—	
		8	-1.80	—	—	—	
		10	-1.77	0.30	78	892	
		15	-1.72	0.35	75	875	
		20	-1.67	0.40	71	851	
		30	-1.52	0.55	60	778	
		45	-1.39	0.68	51	708	50.3
		65	-1.22	0.85	38	580	
		90	-1.10	0.97	30	477	
120	-1.03	1.04	25	398			
∞	-0.69	1.38	—	—			
5	6.30	0	(-2.04)	—	—	—	
		3	-2.02	—	—	—	
		10	-1.98	—	—	—	
		20	-1.92	—	—	—	
		30	-1.87	0.17	87	940	
		60	-1.71	0.33	76	881	
		100	-1.59	0.45	67	826	
		140	-1.49	0.55	60	778	14.2
		225	-1.30	0.74	46	663	
		300	-1.14	0.90	34	531	
		∞	-0.68	1.36	—	—	
6	6.09	0	(-2.00)	—	—	—	
		30	-1.91	—	—	—	
		60	-1.81	0.19	86	935	
		120	-1.66	0.34	74	869	8.72
		220	-1.48	0.52	61	785	
		280	-1.40	0.60	55	740	
		∞	-0.67	1.33	—	—	
7	5.77	0	(-1.98)	—	—	—	
		90	-1.80	0.18	86	935	
		120	-1.74	0.24	82	914	
		150	-1.70	0.28	79	898	4.04
		180	-1.65	0.33	75	875	—
		320	-1.49	0.49	63	799	—
		380	-1.43	0.55	58	763	—
		∞	-0.66	1.32	—	—	—
8	5.07	0	-2.02	—	—	—	
		1080	-1.70	0.32	76	881	
		1440	-1.57	0.45	67	826	0.86
		4200	-1.19	0.83	39	591	
		6840	-1.00	1.02	24	380	
		∞	-0.67	1.35	—	—	
9	4.45	0	-1.98	—	—	—	
		3960	-1.67	0.31	77	886	
		4320	-1.65	0.33	75	875	0.20
		7080	-1.54	0.44	67	826	
		9720	-1.42	0.56	58	763	
		∞	-0.66	1.32	—	—	

Nr.	pH	Min.	Drehung	Drehungs- Änderung	a-x	log (a-x)	k · 10 ⁴
10	7.19	0	(-2.01)	—	—	—	
		3	-1.96	—	—	—	
		5	-1.93	—	—	—	
		7	-1.90	—	—	—	
		10	-1.85	—	—	—	
		15	-1.77	0.24	82	914	
		20	-1.69	0.32	76	881	
		25	-1.62	0.39	71	851	
		30	-1.56	0.45	66	820	
		40	-1.45	0.56	58	763	54.8
		50	-1.35	0.66	51	708	
		60	-1.27	0.74	45	653	
		70	-1.21	0.80	40	602	
		80	-1.15	0.86	36	556	
		90	-1.10	0.91	32	505	
		∞	-0.67	1.34	—	—	
11	6.82	0	(-2.00)	—	—	—	
		3	-1.89	—	—	—	
		4	-1.84	—	—	—	
		5	-1.82	—	—	—	
		10	-1.66	0.34	74	869	
		12	-1.60	0.40	70	845	
		16	-1.54	0.46	65	813	
		22	-1.46	0.54	59	771	
		28	-1.36	0.64	52	716	86.0
		32	-1.31	0.69	48	681	
		38	-1.23	0.77	42	623	
		52	-1.10	0.90	32	505	
		∞	-0.67	1.33	—	—	
12	6.65	0	(-2.00)	—	—	—	
		4	-1.89	—	—	—	
		5	-1.86	—	—	—	
		6	-1.84	—	—	—	
		7	-1.82	—	—	—	
		8	-1.78	—	—	—	
		10	-1.73	0.27	80	903	
		15	-1.64	0.36	73	863	
		20	-1.58	0.42	68	833	
		25	-1.53	0.47	65	813	
		30	-1.48	0.52	61	785	58.8
		40	-1.38	0.62	53	724	
		50	-1.28	0.72	46	663	
		75	-1.09	0.91	32	505	
		∞	-0.67	1.33	—	—	
13	6.65	0	(-1.95)	—	—	—	
		2	-1.89	—	—	—	
		3	-1.86	—	—	—	
		4	-1.85	—	—	—	
		5	-1.83	—	—	—	
		10	-1.70	0.25	81	908	
15	-1.60	0.35	73	863			

Nr.	pH	Min.	Drehung	Drehungs- Änderung	a-x	log (a-x)	k. 10 ⁴
13	6.65	20	-1.54	0.41	68	833	60.3
		25	-1.48	0.47	64	806	
		30	-1.43	0.52	60	778	
		42	-1.30	0.65	50	699	
		55	-1.20	0.75	42	623	
		70	-1.09	0.86	34	531	
		∞	-0.65	1.30	—	—	
14	6.44	0	(-2.00)	—	—	—	35.9
		3	-1.94	—	—	—	
		4	-1.92	—	—	—	
		5	-1.88	—	—	—	
		10	-1.81	0.19	86	935	
		15	-1.75	0.25	81	908	
		25	-1.66	0.34	74	869	
		35	-1.57	0.43	68	833	
		50	-1.43	0.57	57	756	
		65	-1.33	0.67	50	699	
		85	-1.24	0.76	43	633	
180	-1.00	1.00	25	398			
∞	-0.67	1.33	—	—			
15	5.64	0	(-1.95)	—	—	—	6.09
		5	-1.93	—	—	—	
		15	-1.90	—	—	—	
		30	-1.87	—	—	—	
		100	-1.75	0.20	85	929	
		140	-1.67	0.28	78	892	
		200	-1.56	0.39	70	845	
		250	-1.51	0.44	66	820	
		330	-1.43	0.52	60	778	
		400	-1.37	0.58	55	740	
∞	-0.65	1.30	—	—			
16	6.75	0	(-1.95)	—	—	—	135
		3	-1.80	—	—	—	
		4	-1.75	—	—	—	
		5	-1.70	—	—	—	
		6	-1.67	0.28	78	892	
		8	-1.60	0.35	73	863	
		10	-1.55	0.40	69	839	
		12	-1.50	0.45	65	813	
		15	-1.43	0.52	60	778	
		20	-1.32	0.63	52	716	
		25	-1.22	0.73	44	643	
		30	-1.13	0.82	37	568	
		40	-0.99	0.96	26	415	
		50	-0.91	1.04	20	301	
∞	-0.65	1.30	—	—			
17	6.40	0	(-1.95)	—	—	—	
		4	-1.84	—	—	—	
		5	-1.80	—	—	—	
		7	-1.75	—	—	—	
		8	-1.73	—	—	—	
		10	-1.70	0.25	81	908	
15	-1.62	0.33	75	875			

Nr.	p _H	Min.	Drehung	Drehungs- Änderung	a-x	log(a-x)	k · 10 ⁴
		20	-1.55	0.40	69	839	
		25	-1.50	0.45	65	813	
		30	-1.43	0.52	60	778	59.8
		40	-1.33	0.62	52	716	
		50	-1.25	0.70	46	663	
		65	-1.14	0.81	38	580	
		∞	-0.65	1.30	—	—	
18*)	7.20	0	(-2.41)	—	—	—	
		2	-2.35	—	—	—	
		3	-2.33	—	—	—	
		4	-2.30	—	—	—	
		6	-2.20	—	—	—	
		8	-2.10	0.31	77	886	
		10	-2.01	0.40	71	851	
		12	-1.96	0.45	67	826	
		15	-1.90	0.51	63	799	
		20	-1.79	0.62	55	740	
		25	-1.69	0.72	47	672	111
		30	-1.62	0.79	42	623	
		35	-1.56	0.85	38	580	
		40	-1.50	0.91	34	531	
		45	-1.45	0.96	30	477	
		∞	-1.04	1.37	—	—	

*) 0.4 g 6-Acetyl-monoaceton-glucose + 0.8 g 3-Acetyl-monoaceton-glucose in 20 ccm Gesamt-Volumen.

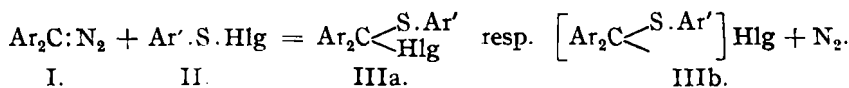
476. Alexander Schönberg und Th. Stolpp: Über aliphatische Diazoverbindungen (II. Mittel.¹⁾).

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1930.)

Über die Einwirkung des Diazo-methans und seiner Derivate auf Arylschwefelhalogenide. Zur Chemie der Halbmercaptol-halogenide.

A. Schönberg und Mitarbeiter haben seinerzeit erstmalig nachgewiesen, daß Diaryl-diazomethane (I) und Arylschwefelhalogenide (II)²⁾ unter Bildung von Halbmercaptol-halogeniden (IIIa resp. IIIb) reagieren:



Neben weiteren Beispielen (siehe Versuchsteil) für diese Reaktion wurde jetzt gefunden, daß nicht nur Diaryl-diazomethane (I) sich mit Arylschwefelhalogeniden umsetzen, sondern auch das Diazo-methan selbst. So erhält man z. B. aus Diazo-methan und *o*-Nitrophenyl-

¹⁾ I. Mittel.: A. 483, 176 [1930].

²⁾ A. Schönberg, B. 62, 1663 [1929].