

Reduktionsprodukt der Reychlerschen Campher-sulfonsäure in seiner Hauptmenge als Borneol-Derivat ansprechen. Beides braucht nicht zuzutreffen, wie ich unter Ziffer 1) und 2) gezeigt habe.

Aus diesen Gründen vermag ich die Argumente Asahinas und Ishidates nicht als entscheidend für die Borneol-Iso-borneol-Frage anzuerkennen. Es scheint mir überhaupt fraglich, ob auf rein chemischem Wege eine solche Entscheidung herbeigeführt werden kann. Am ehesten dürfte sie durch röntgenographische Untersuchungen an Bornyl- und Iso-bornylestern mit langkettigem Säure-Rest zu erreichen sein, worauf Maria Lipp und E. Bund jüngst hingewiesen haben¹¹⁾.

207. W. Poethke: Über die Ester-Hydrolyse in reinem Wasser.

(Eingegangen am 25. April 1935.)

Die kürzlich erschienene Arbeit von A. Kirrmann¹⁾ „Kinetische Untersuchungen über die Hydrolyse von Estern durch reines Wasser“ veranlaßt mich, einige Beobachtungen bekanntzugeben, die ich bereits vor mehreren Jahren im Zusammenhang mit anderen, auf Veranlassung von C. Paal ausgeführten Arbeiten über die Ester-Bildung und -Hydrolyse in Gegenwart feinverteilter Stoffe gemacht habe. Dabei wurde festgestellt, daß die Ester-Hydrolyse in reinem Wasser durch die entstehenden Wasserstoff-Ionen beschleunigt wird, wie es auch Kirrmann gefunden hat. Neben der katalysierten Reaktion konnte Kirrmann, der zu seinen Versuchen Brenztraubensäure-allylester benutzte, jedoch auch eine wesentliche Spontanreaktion feststellen. Dagegen war bei meinen Versuchen mit Ameisensäure- und Essigsäure-äthylester die nicht-katalysierte Reaktion unmeßbar gering.

Äthylformiat.

In einer wäßrigen Lösung von Äthylformiat setzt die Säure-Bildung zunächst nur langsam ein, nimmt dann rasch an Geschwindigkeit zu und allmählich wieder ab. Aus diesem Verlauf ist zu schließen, daß die gebildete Säure katalytisch wirkt. Auch bei ihrer Veresterung wirkt die Ameisensäure katalytisch. Während aber hierbei in alkohol. Lösung die Wirkung proportional der Konzentration der Ameisensäure ist, was aus dem Verlauf nach der zweiten Ordnung hervorgeht²⁾, ist sie bei der Hydrolyse in wäßriger Lösung proportional der Konzentration der Wasserstoff-Ionen. Wäre auch bei der Hydrolyse die Reaktions-Geschwindigkeit proportional der Konzentration der Ameisensäure, so müßte die Gleichung gelten:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)x, \quad 1)$$

woraus sich ergibt:

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

¹¹⁾ B. 68, 252 [1935].

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 1, 247; C. 1934, II 2061.

²⁾ Goldschmidt, B. 29, 2208 [1896].

Wirken aber nur die Wasserstoff-Ionen beschleunigend, so erhält man die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)\sqrt{x} \quad 2)$$

und hieraus:

$$k = \frac{1}{t\sqrt{a}} \cdot 1 \frac{\sqrt{a} + \sqrt{x}}{\sqrt{a} - \sqrt{x}}.$$

Es hat sich nun gezeigt, daß die zweite Gleichung erfüllt wird, also Proportionalität zwischen Reaktions-Geschwindigkeit und Wasserstoff-Ionen-Konzentration besteht. Bei der Aufstellung von Gleichung 2 ist die vereinfachende Annahme gemacht worden, daß die Konzentration der Wasserstoff-Ionen proportional der Wurzel aus der Konzentration der Gesamt-säure ist, was für schwache Säuren zulässig ist. Gegenüber der ausführlichen und nicht integrierbaren Gleichung von Kirmann stellt die angegebene Beziehung eine Vereinfachung dar, die aber mit den experimentellen Befunden gut übereinstimmt.

Ein weiterer Beweis dafür, daß die gebildeten Wasserstoff-Ionen die Hydrolyse beschleunigen, ließ sich durch einen Zusatz von Natriumformiat erbringen. Infolge der Zurückdrängung der Dissoziation der entstehenden Ameisensäure verlief die Hydrolyse ganz bedeutend langsamer als ohne Formiat.

Äthylacetat.

Löst man reinen Essigsäure-äthylester in Wasser, so dauert es meist einige Tage, bis die erste Spur Säure durch 0.02-n. NaOH nachweisbar ist. Ist aber einmal Säure gebildet, dann schreitet die Reaktion mit zunehmender Geschwindigkeit nach derselben Gesetzmäßigkeit fort wie beim Ameisensäure-ester. Während aber bei den Versuchen mit Äthylformiat die Hydrolyse bei Zimmer-Temperatur nach etwa 5 Tagen vollständig war, dauerte es beim Äthylacetat länger als ein Jahr. Bei der geringen Reaktions-Geschwindigkeit ist am Anfang der Hydrolyse die Konzentration der Säure so klein, daß sie neben der Konzentration des Esters als additive Größe vernachlässigt werden kann. Gleichung 2 vereinfacht sich somit zu:

$$\frac{dx}{dt} = ka\sqrt{x}. \quad 3)$$

Hieraus ergibt sich $x = \frac{k^2 a^2}{4} \cdot t^2$. Der Ausdruck $\frac{k^2 a^2}{4}$ ist konstant und kann daher gleich K gesetzt werden. Man erhält dann die einfache Beziehung:

$$x = Kt^2.$$

Am Anfang der Reaktion wächst also der Umsatz im Quadrat der Zeit.

Es wurde bereits erwähnt, daß bei einer Lösung von reinem Äthylacetat die beginnende Säure-Bildung erst nach einigen Tagen erkennbar ist. Die bis zum Eintritt der Reaktion vergehende Zeit hängt von der Reinheit des verwendeten Materials ab. Offenbar spielen auch ganz geringe, zufällige Verunreinigungen eine Rolle, denn selbst bei gleichmäßigem Arbeiten sind die Zeiten bis zum Nachweis der ersten Spur Säure verschieden. Von den in Betracht kommenden Verunreinigungen wurde die Kohlensäure auf ihren Einfluß untersucht. Dabei zeigte es sich, daß sie einen früheren Eintritt

der Reaktion bedingt, für den weiteren Verlauf der Hydrolyse aber ohne Bedeutung ist.

Aus der Tatsache, daß die Hydrolyse meist erst nach einigen Tagen erkennbar ist, dann aber mit immer zunehmender Geschwindigkeit fortschreitet, geht hervor, daß die nicht katalysierte Reaktion beim Äthylacetat unmeßbar langsam verläuft, während Kirrmann beim Brenztraubensäureallylester eine nicht unbeträchtliche Spontan-Reaktion festgestellt hat. In besonders einfacher Weise ließ sich der unmeßbar langsame Verlauf der nicht katalysierten Reaktion auch dadurch zeigen, daß Wasser im Ester gelöst wurde, denn für diese Reaktion muß es ja gleichgültig sein, ob der Ester im Wasser oder Wasser in entsprechender Konzentration im Ester gelöst ist. So konnte bei einer 0.5-n. Lösung von Wasser in reinem Essigsäure-äthylester nach 34 Tagen noch nicht die geringste Spur Säure nachgewiesen werden.

Beschreibung der Versuche.

Äthylformiat.

Der käufliche Ester reagierte stark sauer. Er wurde deshalb mit festem Ätzkali versetzt und nach einigen Tagen abgegossen. Nach dem Destillieren blieb er mehrere Wochen über Chlorcalcium stehen und wurde dann noch 2-mal destilliert; er ging vollständig zwischen 54° und 55° über. Die mit dem gereinigten Ester frisch hergestellten Lösungen reagierten neutral. Das für alle Versuche benutzte Wasser wurde vorher im CO₂-freien Luftstrom ausgekocht.

Die Versuche mit Äthylformiat sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Titrations wurden mit 0.1-n. NH₃ und Lackmus als Indicator ausgeführt, da wegen der leichten Verseifbarkeit des Äthylformiats mit Natronlauge ein Endpunkt kaum festzustellen ist.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, stimmen die aus Gleichung 2 berechneten Konstanten gut überein, während die aus Gleichung 1 berechneten stark abnehmen. Weiter zeigen die Versuche in Gegenwart von Natriumformiat durch die infolge der Zurückdrängung der Dissoziation der Ameisensäure bedingte, ganz beträchtliche Verlangsamung der Reaktion die bedeutende Wirksamkeit der Wasserstoff-Ionen.

Aus den zugehörigen Kurven (Fig. 1) ist besonders deutlich zu erkennen, wie die Reaktion langsam einsetzt, an Geschwindigkeit zunimmt und wieder nachläßt. Da die Reaktions-Geschwindigkeit einerseits mit der Konzentration des Esters abnimmt, andererseits aber mit der Konzentration der Wasserstoff-Ionen zunimmt, so ist es von Interesse festzustellen, wann sie ihren größten Wert erreicht. Dieser ist aus Gleichung 2 leicht zu berechnen.

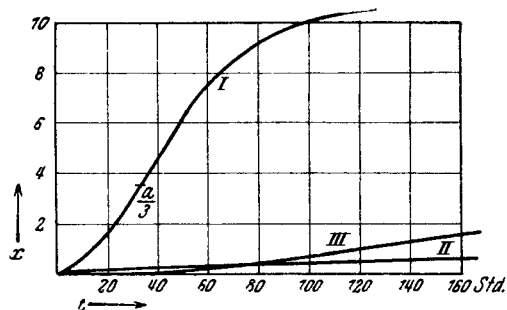


Fig. 1.

Tabelle 1.

- I. H.COOC₂H₅ 0.214-n. bei 20°³⁾.
 II. H.COOC₂H₅ 0.1758-n. + H.COONa 0.2-n. bei 20°.
 III. H.COOC₂H₅ 0.1878-n. bei 0°.
 IV. H.COOC₂H₅ 0.1758-n. + H.COONa 0.2-n. bei 0°.

t = Zeit in Stdn.; x = Verbrauch an 0.1-n. NH₃ für 5 ccm Lösung.

I.				II.	
t	x	$\frac{1}{t} \frac{\sqrt{a} + \sqrt{x}}{\sqrt{a} - \sqrt{x}}$	$\frac{1}{a(t_2 - t_1)} \cdot \frac{x_2(a - x_1)}{x_1(a - x_2)}$	t	x
0	0	—	—	0	0
8	0.46	(0.0161)	—	18	0.08
24	2.22	0.0125	(t ₁ = 8; t ₂ = 24) 0.0103	24	0.14
48	5.89	0.0122	(t ₁ = 24; t ₂ = 48) 0.0060	48	0.23
72	8.51	0.0122	(t ₁ = 48; t ₂ = 72) 0.0045	96	0.43
102	10.06	0.0125	(t ₁ = 72; t ₂ = 102) 0.0043	168	0.65
126	10.45	0.0125	(t ₁ = 102; t ₂ = 126) 0.0038	240	0.99
III.				IV.	
0	0	—	—	0	0
18	(0.09)	—	—	18	0.04
48	0.16	0.00179	—	48	0.06
96	0.65	0.00183	(t ₁ = 48; t ₂ = 96) 0.00323	96	0.10
168	1.71	0.00181	(t ₁ = 96; t ₂ = 168) 0.00162	168	0.15
240	3.14	0.00180	(t ₁ = 168; t ₂ = 240) 0.00120	240	0.19

Er wird erreicht für $x = a/3$, also wenn sich der dritte Teil des angewandten Esters umgesetzt hat. Die durch die Gleichung $x = a \left(\frac{e^{kt\sqrt{a}} - 1}{e^{kt\sqrt{a}} + 1} \right)^2$ (aus $k = \frac{1}{t} \frac{\sqrt{a} + \sqrt{x}}{\sqrt{a} - \sqrt{x}}$ durch Auflösung nach x) dargestellte Kurve hat demnach für $x = a/3$ einen Wendepunkt, was mit den experimentellen Befunden gut übereinstimmt.

Äthylacetat.

Für einen Teil der Versuche wurde käuflicher Ester, der gegen Lackmus neutral reagierte, direkt benutzt. Der für die übrigen Versuche verwendete Ester wurde weiter gereinigt, indem er mehrere Wochen über Chlorcalcium stehen blieb und dann destilliert

³⁾ Die Versuche konnten nicht im Thermostaten ausgeführt werden, da sie als Kontrollversuche zu anderen, eingangs erwähnten Versuchen dienten, bei denen die Apparatur die Ausführung im Thermostaten nicht zuließ. Es wurde jedoch für möglichst konstante Zimmer-Temperatur gesorgt, so daß nur geringe Schwankungen vorkamen.

wurde; er ging konstant bei 77° über. Wegen des langsamen Verlaufs der Hydrolyse wurden die Titrations mit 0.02-n. NaOH ausgeführt, und erst wenn größere Umsätze erreicht waren, wurde 0.1-n. NaOH verwendet.

In Tabelle 2 und Kurve V (Fig. 2) ist der Verlauf der Hydrolyse einer 0.5-n. Essigester-Lösung während eines Jahres wiedergegeben. Der Versuch zeigt die Gültigkeit von Gleichung 2 für die gesamte Dauer der Reaktion und die Gültigkeit von Gleichung 3 für den Anfang. Die Hydrolyse hat somit den gleichen Verlauf wie beim Äthylformiat; das Maximum der Reaktions-Geschwindigkeit gibt sich durch den Wendepunkt für $x = a/3 = 42.6$ zu erkennen.

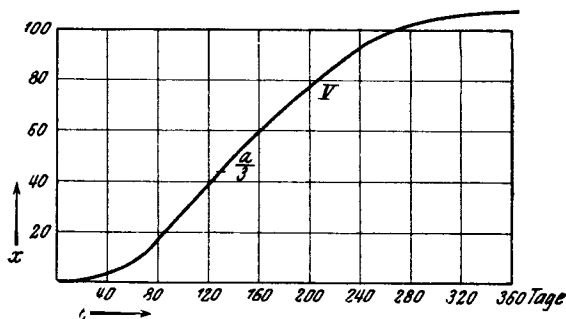


Fig. 2.

Tabelle 2.

V. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 0.511-n. Käuflicher Ester, gewöhnliches destilliertes Wasser, 20°⁸).

t = Zeit in Tagen; x = Verbrauch an 0.02-n. NaOH für 5 ccm Lösung (Indicator Phenol-phthalein).

t	x	$10^4 \cdot \frac{1}{(t-2)\sqrt{a}} \cdot \frac{1}{\sqrt{a+\sqrt{x}}}$	$10^4 \cdot \frac{x}{(t-2)^2}$	t	x	$10^4 \cdot \frac{1}{(t-2)\sqrt{a}} \cdot \frac{1}{\sqrt{a-\sqrt{x}}}$	$10^4 \cdot \frac{x}{(t-2)^2}$
0	0	—	—	37	3.67	8.7	30
1	<0.03	—	—	42	4.59	8.5	29
3	<0.03	—	—	46	5.59	8.5	29
5	0.03	—	33	64	9.96	8.2	26
8	0.08	—	22	79	17.26	8.9	29
12	0.21	7.1	21	108	32.52	9.3	29
16	0.40	7.1	20	155	56.94	9.3	24
19	0.74	7.9	26	180	69.20	9.3	22
23	1.14	8.0	26	207	80.25	9.3	19
26	1.62	8.4	28	252	96.15	9.4	15
28	1.85	8.2	27	284	102.75	9.1	13
30	2.28	8.5	29	345	107.00	8.0	9
35	3.27	8.6	30	366	107.55	7.7	8
						8.5	

Bei diesem Versuch wurden käuflicher Ester und gewöhnliches destilliertes Wasser benutzt. In Tabelle 3 sind weitere Versuche angegeben, bei denen gereinigter Ester in gewöhnlichem (VI, VII) und ausgekochtem (VIII) destillierten Wasser und schließlich käuflicher Ester in ausgekochtem Wasser (IX) gelöst wurde. Die Zeit bis zum Nachweis der ersten Spur Säure ist bei den einzelnen Versuchen verschieden. Sie ist am größten bei Verwendung von gereinigtem Ester und ausgekochtem Wasser (VIII), woraus hervorgeht, daß die Reinheit des Ausgangsmaterials maßgebend ist. Die Versuche sind aber in dieser Hinsicht nicht reproduzierbar, was auch aus weiteren, hier nicht angeführten Versuchen hervorgeht, und werden wahrscheinlich durch unkontrollierbare zu-

fällige Verunreinigungen beeinflusst. So setzt bei Versuch V unter Verwendung von käuflichem Ester und gewöhnlichem destilliertem Wasser die Hydrolyse erst nach 2 Tagen ein, bei den Versuchen VI und VII aber sofort, obwohl hier gereinigter Ester verwendet wurde. Die Zeit des Nachweises der ersten Säure kann nicht als Beginn der Reaktion angesehen werden, denn diese verläuft auch schon vorher in geringem, nicht meßbarem

Tabelle 3.

- VI. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 0.2-n. } Gereinigter Ester, gewöhnliches dest. Wasser.
 VII. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 0.6-n. }
 VIII. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 0.4844-n. Gereinigter Ester, ausgekochtes Wasser.
 IX. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 0.4928-n. Käuflicher Ester, ausgekochtes Wasser.
 t = Zeit in Tagen; x = Verbrauch an 0.02-n. NaOH für 5 ccm Lösung.

VI.			VII.		
t	x	$10^4 \cdot \frac{x}{t^2}$	t	x	$10^4 \cdot \frac{x}{t^2}$
0	0	—	0	0	—
1	<0.02	—	1	0.02	200
2	<0.02	—	2	0.08	200
3	0.02	22	3	0.20	222
4	0.04	25	4	0.35	219
6	0.09	25	6	0.76	211
8	0.17	27	8	1.40	219
10	0.29	29	10	2.40	240
13	0.48	28	13	3.92	232
15	0.66	29	15	5.18	230
—	—	—	18	7.50	231

VIII.				IX.			
t	x	$10^4 \cdot \frac{x}{t^2}$	$10^4 \cdot \frac{x}{(t-4)^2}$	t	x	$10^4 \cdot \frac{x}{t^2}$	$10^4 \cdot \frac{x}{(t-3)^2}$
0	0	—	—	0	0	—	—
1	<0.02	—	—	1	<0.03	—	—
2	<0.03	—	—	3	<0.03	—	—
4	<0.03	—	—	5	<0.03	—	—
7	0.10	20	(111)	6	0.04	11	44
10	0.29	29	81	7	0.07	14	44
13	0.68	40	84	9	0.14	17	39
15	1.04	46	86	10	0.18	18	37
21	2.61	59	90	14	0.46	23	38
27	4.50	62	85	17	0.79	27	40
34	7.66	66	85	—	—	—	—

Betrage. So konnte bei Versuch VI erst nach 3 Tagen Säure nachgewiesen werden, trotzdem hat die Hydrolyse mit Beginn des Versuchs eingesetzt, da die Werte für x/t^2 konstant sind. Bei Versuch IX war die Säure-Bildung nach 6 Tagen festzustellen, die Reaktion hat aber bereits nach 3 Tagen begonnen, denn hier sind die Werte für $x/(t-3)^2$ konstant. Entsprechend ergibt sich, daß bei Versuch V die Hydrolyse nach 2 Tagen, bei Versuch VIII nach 4 Tagen eingesetzt hat.

Den Einfluß von Kohlensäure auf die Hydrolyse des Äthylacetats zeigen die Versuche in Tabelle 4. Es wurden Lösungen von gereinigtem Ester in ausgekochtem,

gewöhnlichem destillierten und in mit Kohlensäure versetztem Wasser verglichen. Die Wirkung der Kohlensäure ist nur unbedeutend und äußert sich besonders in dem früheren Eintritt der Reaktion.

Tabelle 4.

- X. $\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ 0.4906-*n.* in ausgekochtem Wasser. 50 ccm des mit Phenol-phthalein versetzten Wassers wurden durch einen Tropfen (0.03 ccm) 0.02-*n.* NaOH rosa gefärbt.
 XI. $\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ 0.4896-*n.* in gewöhnlichem destillierten Wasser. 50 ccm Wasser verbrauchten 0.15 ccm 0.02-*n.* NaOH, entsprechend 2.64 mg CO_2 im Liter.
 XII. $\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ 0.4920-*n.* in Wasser, durch welches kurze Zeit CO_2 geleitet worden war. 50 ccm dieses Wassers verbrauchten 2.50 ccm 0.02-*n.* NaOH, entsprechend 44 mg CO_2 im Liter.

t	x		
	X.	XI.	XII.
0	0	0	0
1	<0.03	<0.03	<0.03
2	<0.03	<0.03	0.03
3	<0.03	0.04	—
6	0.06	0.11	0.14
8	0.13	0.17	0.24
10	0.22	0.27	0.27
13	0.39	0.47	0.48
15	0.59	0.68	0.70
17	0.84	0.96	0.97

208. W. Dilthey und R. Wizinger: Konstitution und Farbe (Heteropolare, XXV. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]
 (Eingegangen am 23. April 1935.)

In der XXII. Mitteilung¹⁾ wurde in Aussicht genommen, über die Lage des Absorptionsmaximums des Dimethylamino-triphenylcarbenium-Ions (II) genauer zu berichten. Dank dem Entgegenkommen von Hrn. Prof. H. Konen, in dessen Auftrag W. Girke und J. Lanzerath diese Messungen ausführten²⁾, sind wir jetzt dazu in der Lage.

1) Das erste Auxochrom: Nach Burawoy³⁾ soll ein Auxochrom ($-\text{OR}$, $-\text{NR}_2$) unter Umständen wie ein anti-auxochromes Atom wirken können, was sich dadurch zu erkennen gebe, daß sich die Wirkung beider Gruppen auf die Lage des Schwerpunktes der Licht-Absorption, die im allgemeinen durch NR_2 stärker nach dem roten Teil des Spektrums verschoben wird als durch OR , umkehre, so daß gleichständiges OR gegenüber NR_2 bathochrom wirke.

Als einzigen Beweis für seine Auffassung (die Salze mit ringschließenden oder direkt am Zentralatom befindlichen Auxochromen kommen hier nicht in Frage) führt nun Burawoy an die Lage des Absorptions-Maximums des *p*-Methoxy-triphenylcarbeniumperchlorats (I; μ _{471—474}) und

¹⁾ XXII. Mitteil.: B. 66, 825 [1933].

²⁾ Dissertat., Bonn 1935 (Physikal. Institut d. Universität).

³⁾ B. 66, 228 [1933] mit weiterer Literatur; vergl. auch B. 66, 1438 [1933].