

Über abnorme Reaktionen, insbesondere bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Salze

von

Rud. Wegscheider, k. M. k. Akad., und **Erich Frankl**.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1907.)

Theoretischer Teil.

Von **Rud. Wegscheider**.

Bedeutet S die Formel eines Anions, M ein Metall, A eine Alkylgruppe, Hl ein Halogen, daher SM ein Salz, AHl ein Halogenalkyl, MHl ein Halogenmetall und SA einen Äther oder Ester, so ist $MS + AHl \rightarrow MHl + SA$ die Reaktionsgleichung für die Bildung von Äthern oder Estern aus Salzen und Halogenalkylen. Nach dieser Reaktionsgleichung führt die Reaktion nicht zur Bildung freier Säuren.

Nun sind aber teils durch mich und meine Schüler, teils durch andere Chemiker wiederholt bei der Reaktion von Jodalkylen auf Salze organischer Säuren (meist bei Gegenwart von Alkoholen oder Wasser) Ergebnisse erhalten worden, die auf die Bildung von freier Säure bei der Reaktion hinweisen.

Die zur Beobachtung gelangende Erscheinung bestand häufig darin, daß bei Gegenwart von Alkoholen nicht die normalen Reaktionsprodukte erhalten wurden, sondern Stoffe, von denen bekannt war, daß sie bei der Einwirkung von Alkoholen auf die freien Säuren entstehen. Die normalen Reaktionsprodukte konnten durch Ausschluß von Wasser und Alkohol, in manchen Fällen auch durch Anwendung niedrigerer Temperaturen erhalten werden.

Hierher gehört die Einwirkung von Jodmethyl auf Salze von *o*-Aldehydcarbonsäuren, die normale Carbonsäureester geben sollte, aber bei Gegenwart des Alkohols nicht selten die ψ -Ester liefert, die auch bei der Einwirkung von Alkoholen auf die freien Aldehydcarbonsäuren entstehen. Beobachtet sind folgende Fälle:

1. Die Einwirkung von Jodmethyl auf opiansaures Blei¹ liefert in siedendem Methylalkohol den ψ -Ester, während bei Ausschluß von Methylalkohol der wahre Ester entsteht.

2. Fink² hat bei der Einwirkung von Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung auf nitroopiansaures Silber bei 100° den ψ -Ester erhalten,³ während v. Kušy⁴ bei Zimmertemperatur den wahren Ester gewinnen konnte. Es muß übrigens hervorgehoben werden, daß in diesem Falle die Bildung des ψ -Esters nach einer Beobachtung von H. Meyer⁵ nicht an die Gegenwart von Methylalkohol gebunden ist.

Eine andere Gruppe von Beobachtungen bezieht sich auf die Veresterung unsymmetrischer zweibasischer Säuren. Bei der Einwirkung von Jodalkylen auf ihre sauren Salze ist überwiegend die Entstehung von *a*-Estersäuren⁶ zu erwarten.⁷ Bei Gegenwart von Alkoholen (insbesondere bei höherer Temperatur) erhält man aber nicht selten überwiegend die *b*-Estersäuren, die normalerweise bei der Einwirkung von Alkoholen (insbesondere in Gegenwart von Mineralsäuren) auf die freien Säuren entstehen. Hierher gehören folgende Fälle:

3. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf saures Kaliumhemipinat in Gegenwart von Methylalkohol bei 100° wurden beide isomeren Estersäuren in erheblicher Menge gebildet; dagegen konnte beim Kochen des Salzes mit Jodäthyl und Äthylalkohol im offenen Gefäße (also bei tieferer Temperatur) nur

¹ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 13, 706 (1892).

² Berner Dissertation: »Über Kondensationsprodukte von *o*-Aldehydsäureamiden«. Berlin, Schade, 1895, p. 45.

³ Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 24, 792 (1903).

⁴ Monatshefte für Chemie, 24, 801 (1903).

⁵ Monatshefte für Chemie, 26, 1298 (1905).

⁶ Nomenklatur nach Wegscheider, Ber. der Deutschen chem. Ges., 35, 4329 (1902).

⁷ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 131, 133 (1895); 18, 630 (1897).

die *a*-Estersäure isoliert werden.¹ In diesem Falle kann das verschiedene Mengenverhältnis der Isomeren übrigens nicht bloß durch die Verschiedenheit der Temperatur, sondern auch durch die Verschiedenheit des Alkyls bedingt worden sein.

4. Saures oxyterephthalsaures Kali gibt mit Jodmethyl und Methylalkohol bei 100° die *b*-Estersäure,² beim Kochen im offenen Gefäße dagegen die *a*-Estersäure.³

5. Saures homophthalsaures Kali gibt bei 100° mit Jodmethyl und Methylalkohol mehr *b*-Estersäure als *a*-Estersäure, ohne Methylalkohol nur *a*-Estersäure.⁴

Bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf saure Salze bei Gegenwart von Alkoholen wurde häufig auch die Bildung von Neutralester beobachtet, so bei der Hemipinsäure,⁵ Kampfersäure,⁶ Nitroterephthalsäure,⁷ Oxyterephthalsäure,⁸ Homophthalsäure.⁹ Hieran kann die Einwirkung des Alkohols auf die gebildete Estersäure oder auf entstandene freie Säure beteiligt sein, wobei wenigstens in manchen Fällen eine katalytische Beschleunigung durch eine starke Säure, also die Bildung von Jodwasserstoff¹⁰ aus Jodalkyl anzunehmen wäre; es kommt aber auch die Reaktion des Alkyljodids mit dem freien Carboxyl nach $X-COOH + AJ \rightarrow XCOO A + HJ$ in Betracht.¹¹ Die letztere Reaktion muß jedenfalls bei der Einwirkung von Jodmethyl auf saures phthalonsaures¹² und homophthalsaures¹³ Kali sowie auf saures *p*-sulfobenzoesaures Silber¹⁴ angenommen

¹ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 91, 116, 131 (1895).

² Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 383 (1902).

³ Bittner, Monatshefte für Chemie, 21, 648 (1900); Gehringer, Monatshefte für Chemie, 23, 384 (1902).

⁴ Wegscheider und Glogau, Monatshefte für Chemie, 24, 917, 945 (1903).

⁵ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 91 (1895).

⁶ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 20, 689 (1899).

⁷ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 21, 627 (1900); Piesen, Monatshefte für Chemie, 23, 410 (1902).

⁸ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 383 (1902).

⁹ Glogau, Monatshefte für Chemie, 24, 945 (1903).

¹⁰ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 131 (1895); 21, 628 (1900).

¹¹ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 131 (1895).

¹² Glogau, Monatshefte für Chemie, 24, 934 (1903).

¹³ Glogau, Monatshefte für Chemie, 24, 946 (1903).

¹⁴ Wegscheider und Furcht, Monatshefte für Chemie, 23, 1129 (1902).

werden, da in diesen Fällen auch bei Abwesenheit von Alkohol etwas Neutralester entsteht.

Ein Fall, in dem nicht bloß ein abnormes Reaktionsprodukt gebildet, sondern außerdem Metall durch Wasserstoff ersetzt wurde, liegt bei der *p*-Sulfobenzoesäure vor.

6. Ihr neutrales Silbersalz gibt beim Erwärmen mit Jodmethyl und Methylalkohol die *b*-Estersäure; diese wurde auch aus der freien Säure mit Methylalkohol erhalten, während das saure Silbersalz mit Jodmethyl ohne Methylalkohol die *a*-Estersäure gibt.¹

7. Ebenso gibt neutrales *m*-sulfobenzoesaures Silber mit Jodmethyl und Methylalkohol die *b*-Estersäure.²

Die letzten Fälle bilden den Übergang zu einigen Fällen, in denen die Einwirkung von Jodmethyl auf neutrale Salze zweibasischer Säuren zu Estersäuren geführt hat, jedoch zu jenen Estersäuren, die auch aus den sauren Salzen mit Jodmethyl entstehen.

8. Das neutrale Silbersalz der *m*-Sulfobenzoesäure gibt mit Jodmethyl ohne sorgfältigen Ausschluß von Wasser überwiegend die *a*-Estersäure, deren Bildung aus dem sauren Silbersalz mit Jodmethyl nachgewiesen ist,³ während bei sorgfältigem Wasserausschluß die Bildung von Neutralester viel glatter eintritt.

9. Aus neutralem phtalonsauren Silber wurde durch Jodmethyl bei Gegenwart von Methylalkohol überwiegend die einzige bekannte (auch aus der Säure mit Methylalkohol entstehende) Estersäure, bei Abwesenheit des Alkohols dagegen glatt Neutralester erhalten.⁴

Endlich sind noch Fälle anzureihen, in denen (gänzlich oder teilweise) Ersatz des Metalles durch Wasserstoff als Ergebnis der Reaktion erscheint. Das kann z. B. als nachgewiesen gelten, wenn nach der Einwirkung von Jodmethyl auf neutrale Silbersalze durch Ausziehen mit Lösungsmitteln, in denen die Silbersalze fast unlöslich sind (Benzol, Äther, auch wohl Alkohol), freie Säure oder Estersäure in Lösung geht; natürlich ist darauf zu achten, ob die Säuren nicht etwa

¹ Wegscheider und Furcht, Monatshefte für Chemie, 23, 1129, 1132 (1902).

² Wegscheider und Furcht, Monatshefte für Chemie, 23, 1122 (1902).

³ Wegscheider und Furcht, Monatshefte für Chemie, 23, 1123 (1902).

⁴ Glogau, Monatshefte für Chemie, 24, 931 (1903).

erst bei der Aufarbeitung durch Verseifung der Ester entstanden sein können.

Hierher gehört der bereits erwähnte Fall 8. Die erhaltene α -Estersäure konnte direkt mit Äther ausgezogen werden, war also im Reaktionsprodukte nicht als Silbersalz vorhanden. Sie konnte auch nicht durch Verseifung des Neutralesters entstanden sein, da letztere Reaktion b -Estersäure gibt.¹ Die Entstehung der nebenbei erhaltenen freien Säure durch Verseifung kann nicht mit gleicher Sicherheit ausgeschlossen werden.

Die Bildung freier Säuren oder Estersäuren bei der Einwirkung von Jodalkylen auf neutrale Silbersalze bei Gegenwart von Alkoholen ist auch an folgenden Säuren beobachtet worden:

10. Nitroopiansäure.²
11. 5-Nitro-2-Aldehydobenzoessäure.³
12. Phtalonsäure.⁴
13. Homophtalsäure.⁵

Nur ist in diesen Fällen Verseifung bei der Aufarbeitung nicht mit ebenso großer Sicherheit auszuschließen.

Ferner sind anzureihen:

14. Die Bildung von Alkyläthyläthern und Blausäure aus Alkyljodiden mit alkoholischem Cyankalium;⁶
15. die Bildung von Salpetersäure bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf alkoholisches Silbernitrat;⁷
16. die Bildung des Nitro- β -Resorcylsäuremethylesters bei der Einwirkung von Jodmethyl und Methylalkohol auf das ternäre Natriumsalz (trotz Zusatz von Natriummethylat) und sekundäre Baryumsalz der Nitro- β -Resorcylsäure;⁸
17. die Bildung von inaktiver Asparaginsäure aus ihrem sauren Kalisalz mit Jodäthyl und Alkohol sowie aus ihrem neutralen Silbersalz (neben β -Estersäure);⁹
18. die Bildung freier Nitrophenole oder freien Nitroforms bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf die Silbersalze.¹⁰

¹ Wegscheider und Furcht, Monatshefte für Chemie, 23, 1125 (1902).

² v. Kuśy, Monatshefte für Chemie, 24, 801, 803 (1903).

³ v. Kuśy, Monatshefte für Chemie, 24, 824 (1903).

⁴ Glogau, Monatshefte für Chemie, 24, 931 (1903).

⁵ Glogau, Monatshefte für Chemie, 24, 944 (1903).

⁶ Markownikoff, Lieb. Ann., 138, 363, 374 (1866); Nef, Lieb. Ann., 309, 153 (1899).

⁷ Nef, Lieb. Ann., 309, 144 (1899); Burke und Donnan, Trans. chem. soc., 85, 555 (1904).

⁸ v. Hemmelmayr, Monatshefte für Chemie, 25, 34 (1904).

⁹ Frankl, Monatshefte für Chemie, 27, 495, 499 (1906).

¹⁰ Hantzsch, Ber. der Deutschen chem. Ges., 39, 1075; Hantzsch und Caldwell, ebendort, p. 2472 (1906).

Ich zweifle nicht, daß eine umfassendere Durchsicht der Literatur noch eine erhebliche Anzahl derartiger Fälle zu Tage fördern würde, in denen die Reaktion zwischen Halogenalkylen und Salzen mit der Bildung freier Säuren verknüpft ist.

Mögliche Ursachen der Säurebildung.

Zunächst ist leicht einzusehen, daß die Säurebildung bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Salze selbst in wässriger Lösung nicht auf Änderung der Hydrolyse beruhen kann. Zwar kann infolge der Reaktion die Konzentration der H-Ionen steigen, da die Halogenwasserstoffsäuren zu den stärksten Säuren gehören. Ist in der Reaktionsgleichung $MS + AHl \rightarrow MHl + SA$ MS das Salz einer schwächeren Säure, so wird die Lösung von MS weniger H-Ionen (oder mehr OH' -Ionen) enthalten als die Lösung von MHl .

Aber die Bildung einer erheblichen Menge freier Säure kann hiedurch nicht erklärt werden. Denn die verwendeten Salze waren entweder Salze starker Basen (Alkalisalze) oder von Basen, deren Halogensalze sehr schwer löslich sind und durch Wasser nicht zersetzt werden (Silber, Blei). Im ersteren Falle kann höchstens der durch MS hervorgebrachte Überschuß von Hydroxylionen verschwinden, aber wegen der Neutralität von MS nicht ein Überschuß von H-Ionen entstehen. Und selbst die erwähnte Abnahme der Hydroxylionen ist unbedeutend, da sogar Alkalisalze von der Art des Phenolkaliums nur wenig (in 0·1-normaler Lösung einige Zehntelprozent) hydrolysiert sind.

Im zweiten Falle kann die Konzentration der H-Ionen nicht über die der gesättigten Lösung von MHl zukommende steigen; diese ist wegen der Schwerlöslichkeit gering.

Das gilt schon für rein wässrige Lösungen; noch weniger kann etwa in wasserhaltigen alkoholischen Lösungen eine erhebliche Säurebildung durch Hydrolyse bewirkt werden.

Von der Änderung der tatsächlichen H-Konzentration ist zu unterscheiden die Änderung der potentiellen H-Konzentration, wie sie etwa beim Titrieren zum Vorschein kommt. Während eine 0·1-normale Phenolkaliumlösung durch Überführung in Phenoläther mittels Jodalkylen nur eine geringe

Änderung der tatsächlichen H-Konzentration erleidet, ist die Titeränderung sehr bedeutend, da Phenolkalium mit Phenolphthalein als Indikator nahezu dieselbe Säuremenge verbraucht wie die äquivalente Menge Kaliumhydroxyd, während die Reaktionsprodukte sich beim Titrieren neutral verhalten. Aber auch dieser Umstand erklärt bei Alkalisalzen höchstens eine Abnahme der Alkalität, aber nicht die Bildung freier Säure, davon ganz abgesehen, daß schon bei einer so schwachen Säure wie Essigsäure auch die Titeränderung unbedeutend wird.

Somit kann die (direkt gefundene oder indirekt erschlossene) Säurebildung nicht durch die Einwirkung der Jodalkyle auf die Salze selbst erzeugt werden, sondern muß durch andere Reaktionen hervorgerufen werden.

Als solche Reaktionen kommen bei Gegenwart von Wasser oder Alkoholen in Betracht:

I. Die Verseifung der gebildeten Ester durch Wasser, bei Sulfosäuren auch durch Alkohol nach $SA + H_2O \rightarrow SH + AOH$, beziehungsweise $SA + AOH \rightarrow SH + A_2O$.

II. Die Einwirkung von Halogenalkylen auf Alkohole nach $AOH + AHL \rightarrow HHI + A_2O$.¹

III. Die Einwirkung von Halogenalkylen auf Wasser nach $AHL + H_2O \rightarrow HHI + AOH$ oder $2AHL + H_2O \rightarrow A_2O + 2HHI$.²

Die Verseifung gebildeter Sulfosäureester durch Alkohole haben Furcht und ich³ im Falle 6 und 7 als Ursache der Säurebildung angenommen, die Verseifung von Nitronsäureestern durch Wasser Hantzsch⁴ im Falle 18. In der großen Mehrzahl der Fälle kann aber die Verseifung gebildeter Ester bei der Säurebildung keine erhebliche Rolle spielen.⁵

¹ Vergl. Busse und Kraut, Lieb. Ann., 177, 273 (1875).

² Reynoso, J. B. für 1856, p. 567.

³ Monatshefte für Chemie, 23, 1094, 1123 (1902).

⁴ Ber. der Deutschen chem. Ges., 39, 1075 (1906).

⁵ Aus diesem Grunde ist auch das Auftreten von Säurebildung im allgemeinen noch kein Beweis für eine eingetretene Esterverseifung. Hiemit soll nicht bestritten werden, daß die von Hantzsch und Caldwell (Ber. der Deutschen chem. Ges., 39, 2473 [1906]) angenommene Esterverseifung als wahrscheinlich zu betrachten ist.

Daher habe ich seit langem¹ die Reaktionen II und III (Einwirkung von Halogenalkyl auf Alkohol oder Wasser) als Ursache der Säurebildung² in Betracht gezogen.³ Für die Zulässigkeit dieser Erklärung spricht, daß in mehreren Fällen, wo Alkohol oder Wasser nicht erheblich verseifend wirken konnten, die abnormen Reaktionen durch Ausschluß dieser Reagenzien beseitigt werden konnten (Fall 1, 5, 8, 9) und daß wiederholt bei abnormem Reaktionsverlauf die Bildung von Alkyläthern nachgewiesen oder wahrscheinlich gemacht wurde.⁴

Es liegt kein Grund vor, daran zu zweifeln, daß diese Reaktionen zur Erklärung der Säurebildung in jenen Fällen ausreichen, wo bei Gegenwart von Alkohol oder Wasser längere Zeit auf höhere Temperatur erhitzt wurde. In andern Fällen aber reichen die Reaktionen II und III zur Erklärung der Säurebildung nicht aus, wenn man diese Reaktionen als unabhängig von den übrigen verlaufend ansieht, beziehungsweise nur die durch die Salze (infolge der Bindung des Jodwasserstoffes) bewirkte Verlangsamung der Gegenreaktionen in Betracht zieht. Denn die Reaktion zwischen Halogenalkyl und Alkohol verläuft bei mäßigen Temperaturen recht langsam.⁵ Auf Wasser wirken Halogenalkyle allerdings rascher, aber

¹ Monatshefte für Chemie, 13, 706 (1892); 16, 131 (1895).

² Auch bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf freie Säure kann diese Reaktion den Ablauf wesentlich beeinflussen. So gibt Papaverinsäure mit Jodmethyl und Methylalkohol dieselben Körper wie mit Methylalkohol und Schwefelsäure, was durch die Bildung von HJ aus CH_3J und CH_4O erklärt werden kann (vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 390 [1902]), während unter sonst gleichen Bedingungen, aber bei Abwesenheit von Methylalkohol Papaverinsäure von Jodmethyl nicht angegriffen wird (Goldschmiedt und Hönigschmid, Monatshefte für Chemie, 24, 685 [1903]).

³ Die von mir bereits im Jahre 1892 bei Reaktionen mit Jodmethyl und Methylalkohol angenommene Bildung von Dimethyläther hat v. Hemmelmayr im Jahre 1904 ebenfalls zur Erklärung des Falles 16 benützt.

⁴ Markownikoff, Lieb. Ann., 138, 374 (1866); Nef, Lieb. Ann., 309, 144 ff. (1899); Burke und Donnan, Trans. chem. soc., 85, 587 (1904); v. Hemmelmayr, Monatshefte für Chemie, 25, 24 (1904). Bezüglich der Bildung von Jodwasserstoff vergl. Frankl, Monatshefte für Chemie, 27, 500 (1906).

⁵ Villiers, Ann. chim. phys. (V.), 21, 82, 93, 106 (1880); Oddo, Chem. Centr., 1901, II, 181, 183; vergl. auch Reynoso, Ann. Chem. Pharm., 101, 103, 105 (1857).

doch immerhin so langsam,¹ daß z. B. der beim Silbersalz der *m*-Sulfobenzoesäure (Fall 8) beobachtete Einfluß kleiner Wassermengen kaum erklärt werden kann.

Dazu kommt, daß sich bisweilen der Betrag der Säurebildung unter sonst gleichen Bedingungen als in hohem Maße von der Natur des organischen Salzes abhängig erwiesen hat,² wie insbesondere aus dem verschiedenen Verhalten des phtalonsauren und homophtalonsauren Silbers gegen Jodmethyl-Methylalkohol³ hervorgeht.

Behufs Aufklärung dieser Verhältnisse habe ich im Jahre 1904 Herrn Frankl veranlaßt, einige Versuche über die Umstände auszuführen, von denen der Betrag der Säurebildung abhängt. Diese sind im nachfolgenden experimentellen Teile beschrieben.

Ergebnis der Versuche.

Die Versuche haben ergeben, daß bei der Einwirkung von Jodmethyl auf organische Silbersalze bei Gegenwart von Methylalkohol oder Wasser in der Regel eine Bildung von freier Säure eintritt, und zwar in größerem Maße als bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Methylalkohol oder Wasser ohne Zusatz von Silbersalzen. In der Mehrzahl der Fälle (Silbersalze der Essigsäure, Phtalonsäure, Kampfersäure, Benzoesäure) ist die Säurebildung bei Gegenwart wasserhaltigen Methylalkohols größer als bei Anwendung reinen Methylalkohols. Beim essigsäuren Silber tritt die Säurebildung (bei Zimmertemperatur oder 55°) nur in Gegenwart von Wasser (neben Methylalkohol oder Aceton), aber nicht bei Gegenwart von Methylalkohol allein in erheblichem Umfang ein. Abweichend verhält sich 3-nitrophtalonsaures Silber, bei dem der Betrag der Säurebildung nicht stark davon abhängt, ob der Methylalkohol wasserhaltig ist oder nicht.

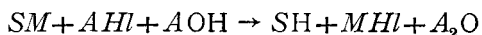
Es ist also ein spezifischer Einfluß des im Silbersalz enthaltenen Säureradikals auf die Bildung freier Säure während

¹ Cain, Z. physik. Ch., *12*, 757 (1893); Villiers, Ann. chim. phys. (V.), *21*, 82, 93, 106 (1880), (VII), *29*, 570 (1903) (wasserhaltiger Alkohol); vergl. auch Reynoso, Ann. Chem. Pharm., *101*, 103 (1857).

² Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *24*, 918 (1903).

³ Glogau, Monatshefte für Chemie, *24*, 931, 944 (1903).

der Reaktion vorhanden. Die Säurebildung ist daher (rein empirisch) durch die Gleichung



auszudrücken, wie ich es bereits für die Einwirkung von Jodmethyl und Methylalkohol auf opiansaures Blei getan hatte.¹

Die Versuchsergebnisse können als katalytische Beschleunigung der Reaktion zwischen Jodmethyl und Methylalkohol oder Wasser durch die Silbersalze aufgefaßt werden, indem man die Reaktionen $AHI + A_1OH \rightarrow AA_1O + HHI$ (katalytisch beschleunigt durch das Silbersalz) und $MS + HHI \rightarrow MHI + SH$ annimmt. Indes ist diese Auffassung kaum ein Fortschritt in der Darstellung der Beobachtungen, da sie keine Beziehungen zu andern Erscheinungen herstellt. Dagegen scheint eine Betrachtung auf Grund der Atomtheorie etwas weiter zu führen.

Versuch einer Theorie der Säurebildung.

Nach der Atom- und Valenztheorie ist (abgesehen von den einfachsten Dissoziationen, Polymerisierungen und Additionsreaktionen) ein chemischer Umsatz überhaupt nicht vorstellbar ohne die Annahme, daß die reagierenden Molekeln in Bruchstücke zerfallen, die sich dann neu gruppieren. Der Zerfall wird in der Regel (Reaktionen, an denen nur eine Molekel beteiligt ist, ausgenommen) in den einzelnen Molekeln nicht spontan, sondern unter der Einwirkung der andern an der Reaktion beteiligten Molekeln erfolgen.

Die Neugruppierung bedingt Ortsveränderungen der Atome oder Radikale und diese können nicht mit unendlicher Geschwindigkeit erfolgen. Daher wird notwendig vom Beginn der Einwirkung zwischen der zur Reaktion erforderlichen Zahl von Molekeln bis zur Vollendung der Reaktion zwischen diesen Molekeln eine kontinuierliche Reihe von Zwischenformen²

¹ Monatshefte für Chemie, 13, 706 (1892); vergl. auch Bischoff, Ber. der Deutschen chem. Ges., 28, 2616 (1895); v. Hemmelmayr, Monatshefte für Chemie, 25, 23 (1904).

² Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 21, 380, 382 (1900); Z. f. physik. Ch., 38, 306 (1900).

durchlaufen. Diese Zwischenformen sind dem Wesen der Sache nach in der Regel von existenzfähigen chemischen Individuen verschieden. Die Annahme dieser Zwischenformen kann in keiner Weise vermieden werden, auch nicht durch die Annahme, daß die reagierenden Molekeln zuerst eine Additionsverbindung (Kekulé's Polymolekel) geben. Denn bei der Umlagerung oder dem Zerfall der Polymolekel in andere als die Ausgangsstoffe müssen notwendig Zwischenformen auftreten.

Auf Grund dieser allgemeinen Auffassung kann man sich im vorliegenden Falle folgende besondere Vorstellung bilden.

Es soll zunächst angenommen werden, daß das undissoziierte Salz reagiert. Diese Annahme ist jedenfalls wahrscheinlich, wenn das reagierende Salz unlöslich ist (bei Abwesenheit eines ionisierenden Lösungsmittels sogar fast unvermeidlich), kommt aber selbst für in Alkohol gelöstes Silbernitrat in Betracht.¹

Die Einwirkung der Halogenalkyle auf Salze wird wohl in erster Linie durch das Streben nach Bildung der Halogenmetalle bewirkt. Man darf sich daher vorstellen, daß die Annäherung der Halogenalkylmolekel an die Salzmolekel in der Weise erfolgt, daß das Halogenatom sich dem Metallatom nähert und mit ihm in Wechselwirkung tritt.² Das in Bildung begriffene Halogenmetall trennt also gewissermaßen das Säureradikal von dem Alkyl. Wenn die im Entstehen begriffene Halogenmetallmolekel rasch verdrängt werden kann, so steht dann der Bildung des normalen (d. h. des durch Austausch des Metalles gegen Alkyl entstehenden) Esters oder Äthers nichts im Wege. Ist das aber nicht der Fall, so stößt die Bildung

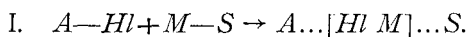
¹ Burke und Donnan, *Trans. chem. soc.*, 85, 584 (1904).

² In einer gewissen Verwandtschaft zu dieser Annahme steht die nach Niederschrift dieser Zeilen veröffentlichte Annahme von Schöll und Steinkopf (*Ber. der Deutschen chem. Ges.*, 39, 4398 [1906]), daß die von ihnen sowie von Hantzsch und Caldwell (*Ber. der Deutschen chem. Ges.* 39, 2473 [1906]) dargestellten Molekelverbindungen von Silbernitrat mit organischen Halogenverbindungen mindestens zum Teile durch die Affinität des Halogens zum Silber zusammengehalten werden. Für die folgenden Betrachtungen ist die Existenz solcher Additionsverbindungen unwesentlich; sie sind aber insoweit von Interesse, als sie über die zwischen den Atomen tätigen Kräfte Aufschluß geben.

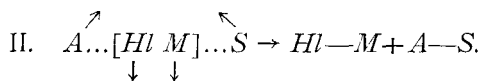
des normalen Esters auf ein Hindernis. Dieses Hindernis vermindert die Geschwindigkeit des letzten Stadiums der Esterbildung, nämlich der Vereinigung des Säureradikals mit dem Alkyl.

In diesem Zeitpunkte sind das Alkyl und das Säureradikal durch das Halogen, beziehungsweise Metall nicht mehr oder nur schwach gebunden oder, mit anderen Worten, sie sind vorübergehend in einem annähernd freien Zustande, der mit dem sogenannten Status nascendi identisch ist. Kann nun das freie Alkyl (oder das freie Säureradikal) rasch eine andere Reaktion eingehen, so wird ein abnormer Reaktionsverlauf möglich; es tritt, um einen von Bischoff¹ eingeführten Ausdruck zu benützen, eine Ausweichreaktion ein. Der Betrag der abnormen Reaktion wird davon abhängen, wie sich die durch die räumliche Lage des gebildeten Halogenmetalles verminderte Geschwindigkeit der Vereinigung des Säureradikals mit dem Alkyl zu der Geschwindigkeit verhält, mit der das freie Alkyl oder Säureradikal andere Reaktionen eingehen kann. Es ist noch zu betonen, daß die einzelnen in Reaktion befindlichen Molekelgruppen sich nicht alle gleich verhalten werden.²

Schematisch kann diese Auffassung etwa in folgender Weise dargestellt werden, wo ausgezogene Striche normale Valenzbindungen in chemischen Verbindungen, punktierte Linien durch die beginnende Wechselwirkung gelockerte Bindungen bedeuten, während zwischen den durch eckige Klammern eingeschlossenen Atomen oder Atomgruppen die Herstellung einer neuen Bindung im Zuge ist:



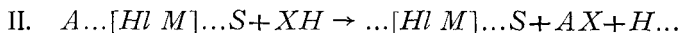
Bei normaler Reaktion folgt hierauf



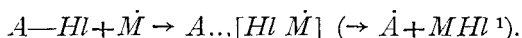
¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 30, 2479 (1897); 32, 1749 (1899).

² Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 21, 379 (1900); Z. f. physik. Ch., 34, 304 (1900).

Hindert aber $[HI \cdot M]$ die Vereinigung von A und S derart, daß A leichter einen Wasserstoff einer andern Molekel verdrängt, so tritt folgendes ein:



Reagiert das Metallsalz in ionisierter Form, so ist Gleichung I zu ersetzen durch



Der Komplex $A \dots [HI \dot{M}]$ (oder das Ion \dot{A}) kann sich dann sowohl mit dem Säureion des Metallsalzes als mit andern vorhandenen Molekelarten nach Maß der betreffenden Reaktionsgeschwindigkeiten umsetzen.

Diese Auffassung unterscheidet sich grundsätzlich von den Erklärungsversuchen, wie sie meist in der organischen Chemie für abnorme Reaktionen üblich sind, dadurch, daß sie keine einer bestimmten Strukturformel entsprechenden Zwischenprodukte annimmt. Denn $A \dots [HI \cdot M] \dots S$ oder $A \dots [HI \dot{M}]$ sind

¹ Die Annahme, daß aus Halogenalkyl und Metallsalz sich zuerst Alkylion bildet und letzteres dann mit Hydroxylion oder Wasser reagieren kann, ist kürzlich an der Hand der Reaktion zwischen C_2H_5Br und $AgNO_3$ von Euler (Ber. der Deutschen chem. Ges., 39, 2733 [1906]) aufgestellt worden. Ich stimme bezüglich der Möglichkeit dieser Annahme mit Euler überein, halte es aber im Hinblick auf im folgenden zu besprechende Fälle nicht für tunlich, anzunehmen, daß das Alkyl bei Reaktionen zwischen Halogenalkyl und Metallsalzen allgemein als Ion auftritt. Diesbezüglich sei auch an die Beobachtung von Burke und Donnan (Trans. chem. soc., 85, 578 [1904]) erinnert, daß der Geschwindigkeitskoeffizient der bimolekularen Reaktion zwischen C_2H_5J und $AgNO_3$ bei gleicher C_2H_5J -Konzentration mit steigendem Silbergehalt zunimmt. Diese Zunahme ist, wie schon erwähnt, vielleicht mit der Annahme verträglich, daß undissoziierte $AgNO_3$ reagiert, aber schwerlich mit der Annahme, daß die Ag -Ionen allein auf das Halogenalkyl einwirken und dadurch Alkylionen erzeugen.

Euler betrachtet die Annahme des Auftretens von Alkylionen als notwendig. Zu dieser Auffassung gelangt er, weil er die Helmholtz'sche Anschauung von der Natur der Valenzkräfte zu Grunde legt. Aber diese Anschauung ist nicht bewiesen; ja es ist sogar zweifelhaft, ob die qualitativen Unterschiede, welche Bindungen zwischen verschiedenen Elementen aufweisen, auf diesem Wege erklärt werden können.

nur Symbole für im Verlaufe der Reaktion eintretende, in steter Veränderung begriffene Zustände; insbesondere ist $A...[HM]...S$ durchaus verschieden von einer isolierbaren Valenz- oder Molekelverbindung $AS.HM$ oder $AH.MS$.

Aus diesem Grunde, aber auch in anderer Beziehung, unterscheidet sich die hier entwickelte Auffassung von jener, die Nef¹ für die Säurebildung bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Silbersalze entwickelt hat. Nach Nef ist die Säurebildung das primäre, indem das Halogenalkyl in Jodwasserstoff und Alkylen oder Alkyliden zerfällt; der Jodwasserstoff zersetzt dann das Silbersalz und das Alkylen addiert Alkohol. Nef nimmt also eine Reaktion als die primäre an, die tatsächlich unter den Versuchsbedingungen bei Hinweglassung der Salze nicht oder nicht in dem erforderlichen Umfang eintritt. Die Bildung des Halogenmetalles, welche offenbar das die Reaktion erzwingende Moment bildet, ist nach Nef eine nebensächliche Folgewirkung. Es scheint mir nicht zweifelhaft, daß eine Auffassung, welche das Bildungsbestreben des Halogenmetalles als das primäre hinstellt, sich den Tatsachen ungezwungener anschließt.²

Hienach nehme ich für die Säurebildung bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Salze, soweit sie nicht durch die direkte Einwirkung von Halogenalkyl auf Alkohol oder Wasser erklärt werden kann, folgendes an. Das Alkyl im Status nascendi, welches sich nur langsam mit dem Säureradikal vereinigen kann, reagiert auch mit dem Wasser oder Alkohol; die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist natürlich verschieden von der Geschwindigkeit des Halogenalkyls auf Wasser oder Alkohol. Diese Reaktion des Alkyls im Status nascendi liefert den Wasserstoff, der mit dem Säureradikal die freie Säure liefert.³ Als Folge dieser Auffassung ergibt sich,

¹ Lieb. Ann., 309, 141 (1899).

² Zur Nef'schen Theorie vergl. insbesondere Burke und Donnan (Trans. chem. soc., 85, 562, 566 [1904]).

³ Die Bildung von freiem Jodwasserstoff bei Gegenwart schwacher Säuren wird natürlich hiedurch nicht erklärt, sondern beruht auf der direkten Einwirkung von Jodalkyl auf Alkohol oder Wasser. In der Tat wurde sie nur bei langem Erhitzen beobachtet.

daß sowohl die Natur des Metalles als die des Halogens auf die Säurebildung von Einfluß sein muß, da die Behinderung der normalen Reaktion von beiden abhängen muß. Bei gleichem Metall und Halogen muß aber auch die Natur des Säureradikals (wie es experimentell gefunden wurde) und die des Alkyls von Einfluß sein. Denn wie stark die normale Reaktion durch das sich bildende Halogenmetall behindert wird, muß notwendig von der Konfiguration des Säure- und Alkylrestes abhängen.

Demgemäß wird anzunehmen sein, daß bei der Einwirkung von Jodmethyl auf phtalonsaures Silber die Vereinigung des CH_3 -Restes mit dem Phtalonsäurerest stark erschwert ist, so daß die Ausweichreaktion mit Methylalkohol in beträchtlichem Umfang eintritt, während beim homophtalonsauren Silber die Vereinigung der beiden Reste leicht vor sich geht (leichter als die Ausweichreaktion). Beim essigsäuren Silber tritt die Vereinigung des Säurerestes mit dem Alkyl so rasch ein, daß die Reaktion des Alkyls mit dem Methylalkohol nicht erheblich eintritt, aber doch nicht rasch genug, daß nicht die Reaktion des Methylrestes mit Wasser eintreten könnte. Die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit der Alkylgruppe mit Alkohol und Wasser zeigt sich auch bei den meisten andern Reaktionen mit Silbersalzen dadurch, daß die Säurebildung bei Gegenwart von Wasser stärker auftritt als bei reinem Methylalkohol. Erst wenn die Hemmung der Esterbildung sehr stark ist (3-Nitrophtalsäure), vermischt sich der Einfluß des Wasserzusatzes.

Abnorme Reaktionen zwischen Metallsalzen und Halogenalkylen.

Diejenigen Forscher, welche die Rolle der Atomhypothese möglichst einzuschränken bestrebt sind, werden sich naturgemäß Vorstellungen von der Art der hier entwickelten gegenüber ablehnend verhalten. Es darf aber nicht übersehen werden, daß die Thermodynamik auf dem Gebiete der organischen Chemie für die Beantwortung der Frage: »Welche Produkte können aus gegebenen Stoffen erhalten werden?« so gut wie nichts leistet. Denn die von ihr gegebene Antwort, daß Umwandlungen (bei konstanter Temperatur) nur unter Verminderung der freien Energie eintreten, ist meistens so gut wie unbrauchbar, da nicht nur die einschlägigen freien Energien gewöhnlich unbekannt sind, sondern auch die Reaktionen in der Regel nicht bis zum Minimum der freien Energie fort-

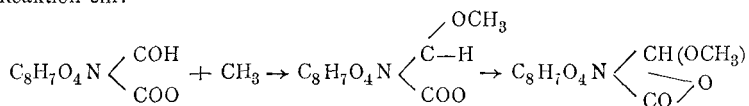
schreiten (Ostwald's Gesetz der Umwandlungsstufen); ausschlaggebend sind meist die von der Thermodynamik völlig unbestimmt gelassenen Einflüsse, welche die Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmen.

Daher ist die Atomhypothese bisher fast das einzige Denkmittel, welches in der organischen Chemie verschiedenartige Beobachtungen unter einen Gesichtspunkt zu bringen gestattet. Auch die im vorigen Abschnitt entwickelte Vorstellung von der Behinderung der normalen Reaktion durch das in Bildung begriffene Halogenmetall leistet diesbezüglich immerhin etwas.

Die »Ausweichreaktion« muß nämlich nicht immer darin bestehen, daß das Alkyl im Status nascendi mit Alkohol oder Wasser reagiert. Vielmehr kann auch das Alkyl mit dem Säurerest selbst reagieren, sei es, daß das Alkyl in den Säurerest an einer andern Stelle als am Sitze des Metallatoms eintritt oder umgekehrt der Säurerest in das Alkyl an einer abnormen Stelle; dafür ist nur notwendig, daß diese Reaktionen rascher gehen als die normale.

So können beispielsweise folgende Reaktionen aufgefaßt werden:

1. Die bereits erwähnte, von H. Meyer beobachtete Bildung von Nitroopiensäure- ψ -Methylester aus nitroopiensäurem Silber bei Ausschluß von Alkohol und Wasser. Zwischen den freien oder lose gebundenen Radikalen tritt folgende Reaktion ein:



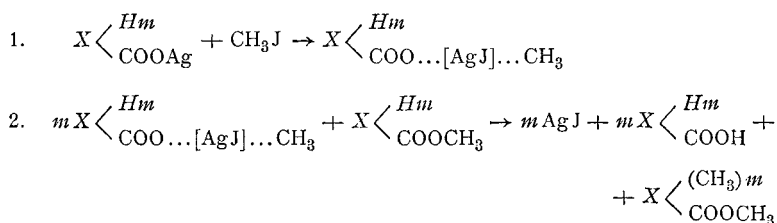
Diese Auffassung ist auf die Einwirkung von Halogenalkylen auf die Silbersalze von Ketonsäuren übertragbar, wenn die Annahme von H. Meyer¹ richtig ist, daß die so entstehenden Ester ψ -Ester sind.

2. Die merkwürdige Kernmethylierung bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Silbersalze aromatischer Oxy Säuren² und der Malonsäure, die auf Veranlassung von Herzig und Wenzel von Altmann, Graetz und Batscha

¹ Monatshefte für Chemie, 25, 1180 (1904).

² Bei diesen Salzen liegt keine Veranlassung vor, ihnen eine abnorme Konstitution (vergl. Hantzsch, Ber. der Deutschen chem. Ges., 39, 3098 [1906]) zuzuschreiben.

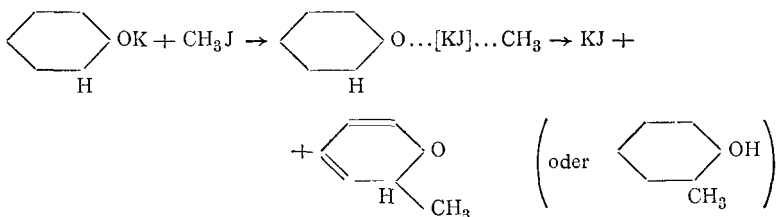
untersucht worden ist.¹ Neben dem gewöhnlichen Ester entstehen freie Säure und in entsprechender Menge der Ester einer Säure, die durch Ersatz von am Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff durch Methyl entstanden ist. Hier ist anzunehmen, daß die Geschwindigkeiten, mit denen die Methylgruppe im Status nascendi den normalen Ester bildet und im Ester kernmethylierend wirkt, von gleicher Größenordnung sind, während die Kernmethylierung in der freien Säure oder im Silbersalz viel langsamer eintritt. Infolgedessen tritt zum Teil normale Esterbildung ein; zum andern Teil aber hat man folgenden Reaktionsablauf, wobei in den Formeln X den nach Abzug des Carboxyls und der vertretbaren Kernwasserstoffe bleibenden Rest, Hm die vertretbaren Kernwasserstoffe bedeutet:



m ist bei der Phloroglucincarbonsäure 2, bei der Methylphloroglucincarbonsäure und β -Resorcyssäure 1. Wie die Formeln für die Malonsäure abzuändern sind, ist leicht ersichtlich.

Auf diesen Fall ist die bereits erwähnte, von Euler für die Einwirkung von AgNO_3 auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ gegebene Auffassung, derzufolge zuerst das Alkylion entsteht, nicht anwendbar. Denn dieses würde wohl mit dem Säureion reagieren, und zwar an jener Stelle, wo letzteres seine elektrische Ladung hat, also an der Carboxylgruppe, aber nicht mit dem Ester unter Kernmethylierung. Es müßten also die normalen Ester entstehen, und zwar ausschließlich, da sie beständig sind und sich nicht umlagern.

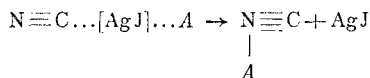
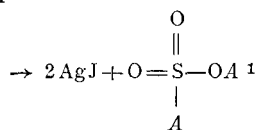
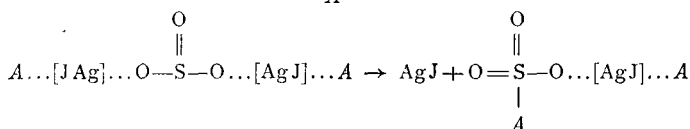
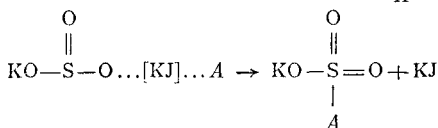
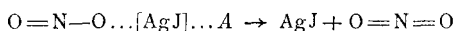
3. Es liegt nahe, diese Auffassung auch auf die Kernalkylierung der mehrwertigen Phenole durch Jodalkyl und Kali² auszudehnen. Sie wäre im Prinzip zu formulieren durch



¹ Monatshefte für Chemie, 22, 219 (1901); 23, 106 (1902); 24, 114 (1903).

² Herzig und Zeisel, Monatshefte für Chemie, 9, 217 (1888) u. s. w.

4. Die Entstehung von Nitrokörpern aus Silbernitrit, von sulfosauren Salzen aus Alkalisulfiten (unter Annahme der symmetrischen Formel der Sulfito, die keineswegs entscheidend widerlegt ist), von Sulfonsäureestern aus Silbersulfit, von Isonitrilen aus AgCN mit Alkyljodiden kann ebenfalls darauf zurückgeführt werden, daß das in Bildung begriffene Metalljodid den Eintritt des Alkyls an der normalen Stelle verhindert; daher lagert sich das Alkyl an Stickstoff oder Schwefel an, indem es zugleich die Wertigkeit dieser Elemente ändert:



Daß man aus Cyankalium und Alkyljodiden die Nitrile erhält, wäre unter Voraussetzung der Formel $M-\text{C}\equiv\text{N}$ für die Metallcyanide darauf zurückzuführen, daß das sich bildende Jodkalium der normalen Reaktion einen kleineren Widerstand entgegensetzt als Jodsilber. Eine andere denkbare Auffassung dieses Unterschiedes wird später erwähnt werden.

Ich führe diese Fälle an, um zu zeigen, daß die hier benützte Auffassung auf sehr verschiedenen Gebieten verwendbar ist. Es soll damit nicht gesagt werden, daß eine andere Auffassung dieser Reaktionen, nämlich die Annahme einer Anlagerung von Halogenalkyl an Stickstoff,² Schwefel³ oder Kohlenstoff⁴ nicht ebenso brauchbar sei.

¹ Daß die zweite Stufe normal verläuft, ist begreiflich, da die Bindung eines zweiten Alkyls an Schwefel sein Achtwertigwerden erfordern würde, was jedenfalls noch schwerer geht als die normale Reaktion.

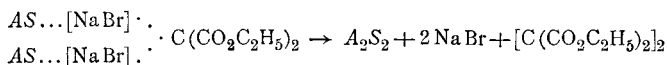
² Michael, J. pr. Ch., N. F., 37, 521 (1888); Brühl, Ber. der Deutschen chem. Ges., 31, 1353 (1898); Kaufler und Pomeranz, Monatshefte für Chemie, 22, 492 (1901).

³ Michael, J. pr. Ch., N. F., 37, 519 (1888).

⁴ Vergl. Wade, Chem. Centr., 1902, I, 1050.

Die Ausweichreaktion kann auch in anderer Weise stattfinden, z. B. so, daß die Alkyle und die Säureradikale sich polymerisieren.

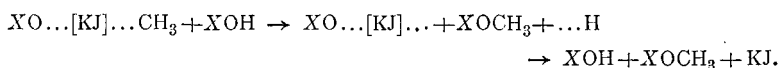
Ein sehr charakteristisches Beispiel dafür ist die Einwirkung von Natriummerkaptid auf Dibrommalonsäureester.¹ Nach



erhält man Äthyldisulfid und Dicarbintetracarbonsäureester. Die beiden Merkaptanreste entstehen in nächster Nähe und vereinigen sich sofort, wodurch dann für die andern Reste ebenfalls nur die Polymerisierung übrig bleibt.

Ein besonders bemerkenswerter Fall kann eintreten, wenn neben dem Salz die freie Säure vorhanden ist. Dann kann das Alkyl mit der freien Säure unter Bildung des normalen Esters oder Äthers reagieren, so daß der normale Ester als Ergebnis einer Ausweichreaktion erscheint.

So kann die auffallende Beobachtung von Herzig und Wenzel² aufgefaßt werden, daß beim Phloroglucin die in alkalischer Lösung mittels Jodalkylen leicht bewirkbare Kernalkylierung gegenüber der Bildung des normalen Äthers sehr zurücktritt, wenn die Einwirkung des Jodmethyls unter allmählichem Zusatz der berechneten Natriummethylatmenge durchgeführt wird. Man kann folgenden Vorgang annehmen:



In alkalischer Lösung ist diese Reaktion nicht in beträchtlichem Umfange möglich, da das Phloroglucin als Salz oder Ion vorhanden ist. Auch hier ist die Euler'sche Auffassung kaum anwendbar. Würde das Alkyl vorübergehend als Ion auftreten, so wäre die Bildung des normalen Äthers um so mehr zu erwarten, je reicher die Lösung an Phloroglucinionen ist, also in alkalischer mehr als in neutraler.

Ebenso kann u. a. die Beobachtung von Nef³ gedeutet werden, daß aus tertiärem Butyljodid, Silberacetat und Äther nur *i*-Butylen, bei Gegenwart von Eisessig aber auch tertiäres Butylacetat gebildet wird.

¹ Crum Brown und Fairbairn, Jahresb. f. Ch., 1895, 1245.

² Monatshefte für Chemie, 27, 785 (1906).

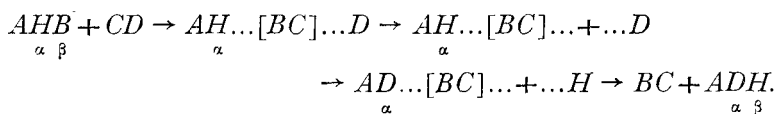
³ Lieb. Ann., 309, 150 (1899).

Auch das verschiedene Verhalten von Cyankalium und Cyansilber gegen Jodalkyl gehört vielleicht hierher. Beim Cyansilber wird die früher besprochene Reaktion, bei Cyankalium aber die Ausweichreaktion mit freier Blausäure (die in der wässrigen Lösung vorhanden ist) eintreten.

Andere abnorme Reaktionen.

Die gleiche Betrachtungsweise kann auch auf abnorme Reaktionen angewendet werden, bei denen nicht gerade Metallsalze und Halogenalkyle beteiligt sind. Denn ihr wesentlicher Inhalt ist ja nur der, daß im Verlaufe der Reaktion zwischen den beteiligten Molekelarten eine Anordnung der Atome entstehen kann, der zufolge der Eintritt eines vorübergehend locker gebundenen Radikals leichter an einer abnormen Stelle erfolgt als an der normalen.

Ist die normale Reaktion $AHB + CD \rightarrow BC + AHD$, wo α und β Stellungsbezeichnungen sind, so ist das allgemeine Schema einer abnormen Reaktion



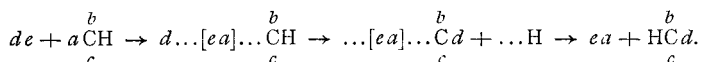
Statt H kann auch ein anderes leicht verdrängbares Atom oder Radikal da sein.

Unter anderem kann man auch die von Walden¹ entdeckte optische Inversion so auffassen. Das Wesentliche dieses Phänomens ist, daß ein asymmetrisches Kohlenstoffatom $\begin{smallmatrix} b \\ a \text{ CH} \\ c \end{smallmatrix}$ (in E. Fischer's Darstellung) je nach der Wahl des Reagens, welches a durch d zu ersetzen im stande ist, in $\begin{smallmatrix} b \\ d \text{ CH} \\ c \end{smallmatrix}$ (normale Reaktion) oder $\begin{smallmatrix} b \\ \text{HC } d \\ c \end{smallmatrix}$ (abnorme Reaktion) übergehen kann. Eine Umlagerung des fertig gebildeten normalen Produktes in den optischen Antipoden ist bekanntlich ausgeschlossen, da diese Umlagerung nur zum Razemkörper führen kann. Man muß daher jedenfalls eine schon während der Reaktion eintretende Umlagerung annehmen. Erklärungsversuche für diese Umlagerung unter Annahme von der Strukturchemie entsprechenden Zwischenprodukten sind schon wiederholt gegeben worden.² Man kann aber auf die Annahme

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 28, 2769 (1895); 29, 133 (1896) u. s. w.

² Vergl. Walden, Ber. der Deutschen chem. Ges., 32, 1850, 1864 (1899).

solcher Zwischenprodukte verzichten, indem man den Reaktionsverlauf in folgender Weise darstellt:



Nach Walden¹ sind wahrscheinlich abnorm die Einwirkung von Ag₂O, H₂O, Tl(OH), HgO u. s. w. (im Gegensatz zur normalen Einwirkung der Alkali-hydroxyde) auf Halogenbernsteinsäuren, die sich den abnormen Reaktionen zwischen Silbersalzen und Halogenalkylen anschließt, ferner die Einwirkung von NOBr auf die Amidgruppe (im Gegensatz zur normalen Einwirkung von HNO₂). Die hier gegebene Auffassung macht es begreiflich, daß die Einteilung der Basen in optisch invertierende und nicht invertierende nicht mit irgend einer andern bestimmten Eigenschaft der Basen oder der darin enthaltenen Metalle in einen einfachen Zusammenhang gebracht werden kann.² Denn das Ergebnis der Einwirkung ist als die Folge aller Wechselwirkungen sämtlicher Atome der reagierenden Molekeln aufzufassen und wird daher sowohl durch das Volum und die sonstigen Eigenschaften der Atome als auch durch die zwischen ihnen tätigen Kräfte beeinflußt.

Indem ich diese Betrachtungen veröffentliche, bin ich mir über einen wesentlichen Mangel derselber völlig klar. Der Mangel besteht darin, daß aus der Grundvorstellung (ohne Hinzufügung weiterer Annahmen) nicht abgeleitet werden kann, in welchen Fällen und in welchem Umfang abnorme Reaktionen auftreten müssen. Ich will mich nicht darauf berufen, daß dieser Mangel eine Folge unserer Unkenntnis über die den Atomen zuzuschreibenden Eigenschaften ist und den meisten derartigen auf der Strukturchemie fußenden theoretischen Betrachtungen anhaftet. Wohl aber schien es mir nicht ohne Interesse, zu zeigen, daß abnorme Reaktionen mit Hilfe von Übergangszuständen, die ein unvermeidliches Postulat der Atomtheorie sind, begreiflich und daher mit der Strukturchemie auch ohne die Annahme von Zwischenprodukten mit bestimmter Strukturformel vereinbar sind. So sehr die Annahme von Zwischenprodukten im gewöhnlichen Sinne berechtigt ist, wenn diese unter den Bedingungen des zu erklärenden Versuches bestehen sowie mit der erforderlichen Geschwindigkeit entstehen und sich in der vorausgesetzten Weise umwandeln

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 32, 1863 (1899); Chem. Centr., 1899, I, 92.

² Walden, Ber. der Deutschen chem. Ges., 32, 1853 (1899).

können, ebenso haltlos ist sie, wenn die vorausgesetzten Zwischenprodukte nur unter wesentlich andern Bedingungen entstehen oder die erforderlichen Umwandlungen geben können. Nimmt man die hier vertretene Auffassung an, so wird man übrigens anerkennen müssen, daß selbst in der Annahme von Zwischenprodukten der letzteren Art ein richtiger Gedanke stecken kann. Man muß nur die Sache so auffassen, daß die Anordnung der Atome sich zwar vorübergehend der des Zwischenproduktes nähert, aber noch vor völliger Erreichung dieses Zustandes eine anderweitige Veränderung erfährt, wie ich es bereits für die Wislicenus'sche Hypothese über die Umlagerung der Stereoisomeren mit Doppelbindung ausgeführt habe.¹

Versuche über die bei der Veresterung von Silbersalzen mit Jodalkyl auftretenden Säuremengen.

Von **Erich Frankl**.

Um den Betrag der Säurebildung zu messen, wurde die Einwirkung von Jodmethyl auf neutrale Silbersalze organischer Säuren bei Gegenwart von Methylalkohol und eventuell Wasser azidimetrisch untersucht. Die im folgenden mitgeteilten Beobachtungen sind indes nur als Vorversuche zur ersten Orientierung zu betrachten. Definitive Ergebnisse können erst nach gründlicher Durcharbeitung der Methoden erlangt werden, die ich aus Zeitmangel nicht ausführen konnte.

Geht man von neutralen Stoffen aus, so hat man im Endprodukte neben den unveränderten Ausgangsmaterialien (beziehungsweise neugebildetem Alkohol) noch Methyläther, Jodsilber, Neutralester und freie Säure (beziehungsweise bei Anwendung der Salze mehrbasischer Säuren auch freie Estersäuren). Die freien Säuren und Estersäuren sind ein Maß für den Betrag der Nebenreaktion.

Von diesen Stoffen sind für die Titration sicher indifferent Wasser, Methylalkohol und Methyläther. Das Jodsilber reagiert unter den Bedingungen einer Titration wohl nicht mit den

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 381; Z. f. physik. Ch., 34, 307 (1900).

Alkalien. Es konnte übrigens in der Regel leicht aus der Flüssigkeit entfernt werden. Dagegen würde die Gegenwart von unverbrauchten organischen Silbersalzen Schwierigkeiten machen, da sie wegen der Unlöslichkeit des Silberoxyds bei der Titration Alkali verbrauchen.

Sind sie überhaupt vorhanden, so gehen sie auch in merklichem Betrag in Lösung. Denn ausschließliches Waschen mit Alkohol ist wegen der Ungenauigkeit der Titration in stark alkoholischer Lösung zu vermeiden; in Wasser sind sie aber nicht so schwer löslich, daß nicht merkliche Mengen davon aufgelöst würden. Daher wurde die Titration meist erst vorgenommen, als die organischen Silbersalze vollständig umgesetzt waren.

In einigen Fällen wurde zu der silberhaltigen Lösung Jodkalium oder Chlornatrium im Überschusse zugesetzt. Man erhält dann unlösliches Halogensilber neben dem Alkalisalz der organischen Säure, wodurch der Einfluß des gelösten Silbersalzes auf die Titration beseitigt wird. Indessen gab die so erhaltene Emulsion beim Titrieren einen sehr unscharfen Farbenübergang, so daß Fehler von über 2 cm^3 als möglich zu betrachten sind.

Ferner war zu berücksichtigen, daß Neutralester und Ester-säuren bei der Titration teilweise verseift werden konnten; ob hieraus eine erhebliche Fehlerquelle entspringt, wurde durch Versuche ermittelt.

Wenn die Ester genügend widerstandsfähig waren, wurde mit einer 0.1632 -normalen Kalilauge ($1 \text{ cm}^3 = 0.00916 \text{ g KOH}$) titriert. Als Indikator wurde Phenolphthalein verwendet. In einem Falle, wo Kalilauge beim Titrieren verseifend wirken konnte, war es möglich, mit Ammoniak und Lackmus zu titrieren. Natürlich ist das nur zulässig, wenn die organische Säure und ihre Estersäure ziemlich starke Säuren sind.

Somit ergab sich in der Regel folgende Arbeitsweise: Das Gemisch wurde bis zum Verbrauche des organischen Silbersalzes stehen gelassen, dann filtriert, zuerst mit Methylalkohol, dann mit Wasser erschöpfend gewaschen, dann die Lösung titriert. Die Mengen der Waschflüssigkeiten waren, wenn nichts anderes angegeben ist, so bemessen, daß das Volum der Lösung

schließlich 250 bis 300 cm^3 betrug und daß das Wasser darin bedeutend überwog.

Die Versuche wurden teils bei Zimmertemperatur (ohne Konstanthaltung der Temperatur), teils bei 55° gemacht. Letztere Temperatur wurde dadurch hergestellt, daß die Kölbchen mit den Gemischen in ein mit Chloroform beschicktes V. Meyer-sches Luftbad eingesetzt wurden.

Vorversuche.

Wenn auch schon lange bekannt ist, daß bei Zimmer-temperatur Jodmethyl mit Methylalkohol und Wasser nur sehr langsam reagiert, wollte ich mich doch zunächst überzeugen, in welchem Grade Umsetzung eintritt.

Zu diesem Zwecke wurden zwei Proben bei Zimmer-temperatur stehen gelassen und von Zeit zu Zeit je 5 cm^3 davon titriert.

Probe I enthielt 5 g Jodmethyl und 50 cm^3 Methylalkohol, Probe II 5 g Jodmethyl, 45 cm^3 Methylalkohol und 5 cm^3 Wasser.

Die folgende Tabelle gibt die Zeit der Probenahmen und den jeweiligen Alkaliverbrauch in Kubikzentimetern der früher erwähnten Kalilauge.

| Zeit | 0 | 3 Tage | 2 Wochen | 5 Wochen | 5 Monate |
|--------------------|-----|--------|----------|----------|----------|
| Probe I | 0·2 | 0·2 | 0·2 | 0·3 | 0·4 |
| Probe II | 0·2 | 0·2 | 0·4 | 0·5 | 0·6 |

Die sehr geringfügige Zunahme des Kaliverbrauches lehrt, daß die Bildung von Jodwasserstoff zwar merklich, aber doch sehr langsam eintrat. In wasserhaltigem Methylalkohol geht die Reaktion etwas rascher als im wasserfreien.¹ Aber auch in diesem Falle wurden nach fünf Monaten nur etwa 2% des Jodmethyls umgesetzt.

Das Jodmethyl selbst, in Wasser suspendiert, brauchte keine merkliche Menge Alkali (4·54 g verbrauchten weniger als 0·1 cm^3 Kalilauge).

¹ Die Zahlen für Probe I und II sind trotz der Schwankungen der Zimmer-temperatur untereinander vergleichbar, weil die Proben nebeneinander im selben Raume standen.

Auch bei 55° verläuft die Reaktion zwischen Jodmethyl, Methylalkohol und Wasser langsam, wie aus einem später zu erwähnenden Versuche hervorgeht.

Versuche mit Silberacetat.

Das verwendete Silberacetat war aus umkristallisiertem Natriumacetat mit Silbernitrat gefällt und einmal umkristallisiert. Es gab bei der Analyse 64.8% Ag (berechnet 64.65%).

Versuche bei Zimmertemperatur. Es wurden vier Proberöhrchen mit den unten angegebenen Beschickungen (mit Korken verschlossen) eine Woche nebeneinander stehen gelassen. Dann wurde filtriert, mit je 250 cm^3 Wasser nachgewaschen und titriert. (Auch bei Versuch *a*) wurde in gleicher Weise verdünnt.)

- a*) 6.39 g Jodmethyl, 5 cm^3 Methylalkohol. Verbrauch 1.4 cm^3 Kalilauge.
- b*) 6.39 g Jodmethyl, 2.00 g Silberacetat. Verbrauch 1.2 cm^3 Kalilauge.
- c*) 6.39 g Jodmethyl, 5 cm^3 Methylalkohol, 2.00 g Silberacetat. Verbrauch 1.5 cm^3 Kalilauge.¹
- d*) 6.39 g Jodmethyl, 5 cm^3 Methylalkohol, 2.00 g Silberacetat und 2.5 cm^3 Wasser. Verbrauch 9.4 cm^3 Kalilauge.

Die Versuche *a*), *b*), *c*) geben ungefähr denselben Kaliverbrauch; dieser kann, soweit er nicht auf Versuchsfehlern beruht, bei *a*) von der Einwirkung des Jodmethyls auf Methylalkohol, bei *b*) von einer geringen Verseifung des gebildeten Esters in der beim Auswaschen erhaltenen Lösung oder von einer geringen Menge nicht umgesetzten Silberacetates, bei *c*) von allen drei Ursachen herrühren.

Jedenfalls lassen diese drei Versuche keinen Schluß auf eine Beeinflussung der Säurebildung durch das zugesetzte Silbersalz zu. Dagegen gab Versuch *d*), bei dem die Einwirkung von Jodmethyl auf Silberacetat bei Gegenwart von wasserhaltigem Methylalkohol erfolgte, einen erheblichen Kali-

¹ Bei Anwendung der Äthylderivate ist die Säurebildung nach Nef (Lieb. Ann., 309, 153 [1899]) beträchtlicher.

verbrauch. Der Mehrverbrauch gegenüber Versuch *a*) war 8 cm^3 , was 0.185 g Jodmethyl oder 0.218 g Silberacetat (11% des angewendeten Silbersalzes) äquivalent ist.

Daß dieser Kaliverbrauch nicht von einer beim Auswaschen oder Titrieren eintretenden Verseifung des gebildeten Essigesters herrührt, geht schon daraus hervor, daß er nur bei Probe *d*), aber nicht bei *c*) eintrat. Übrigens habe ich mich durch einen direkten Versuch überzeugt, daß eine 2 g Silberacetat mehr als äquivalente Menge Methylacetat (1.055 statt 0.89 g) bei der Titration keine merkliche Alkalimenge braucht.

Die Säure war also jedenfalls schon vor dem Auswaschen gebildet worden. Indessen könnte außer der direkten Bildung der Säure aus Silberacetat und Jodmethyl unter Mitwirkung von Methylalkohol und Wasser noch eine andere Erklärung in Betracht kommen:

Es könnte nämlich das Jodmethyl glatt und ausschließlich mit dem Silberacetat unter Bildung von Essigester reagieren und letzterer durch das Wasser verseift werden. Diese Möglichkeit ist bei 55° (siehe später) dadurch geprüft worden, daß Essigester mit Methylalkohol und Wasser erhitzt wurde; es trat aber nur unbedeutende Verseifung ein.

Es könnte aber noch eine katalytische Beschleunigung dieser Reaktion durch Jodsilber oder Silberacetat in Frage kommen. Diese Annahme ist sehr unwahrscheinlich; soweit sie geprüft wurde (siehe das Folgende), hat sich kein Nachweis dafür erbringen lassen.

Im Anschlusse hieran wurde untersucht, ob Wasser auch in Acetonlösung den gleichen Einfluß hat. Die beiden Proben standen eine Woche bei Zimmertemperatur; die Titration wurde in Gegenwart von unverändertem Silberacetat unter Zusatz von Jodkalium in starker Verdünnung (ungefähr 2 l) ausgeführt. Vom Kaliverbrauch ist die zur Färbung einer ähnlichen Jodsilberemulsion erforderliche Menge (1.5 cm^3) abgezogen:

e) 2 g Silberacetat, 6.39 g Jodmethyl, 5 cm^3 Aceton,¹ 2.5 cm^3 Wasser. Verbrauch 8.5 cm^3 Kalilauge.

¹ Alkoholfrei, mit Bisulfit gereinigt.

f) 2 g Silberacetat, 1·055 g Essigsäuremethylester, 5 cm³ Aceton, 2·5 cm³ Wasser. Verbrauch 0·8 cm³ Kalilauge.

Der Versuch lehrt, daß Wasser auch in Acetonlösung bei Abwesenheit von Alkohol Säurebildung veranlaßt und daß diese hier nicht auf eine durch Silberacetat beschleunigte Verseifung des Essigesters zurückgeführt werden kann.

Versuche bei 55°. Die Reaktion von Jodmethyl mit Silberacetat (ohne andern Zusatz) verläuft bei dieser Temperatur noch nicht besonders rasch.

Nach sechsständigem Erhitzen von 2·00 g Silberacetat mit 6·39 g Jodmethyl (fast das Vierfache der berechneten Menge) waren erst 2·12 g Jodsilber gebildet (75% der theoretischen Menge). Auch nach zwölfständigem Erhitzen war der Umsatz nicht vollständig, wohl aber nach achtständigem Erhitzen und 40ständigem Stehen.

Bei Gegenwart von Methylalkohol tritt die Reaktion rascher ein. Aus einem Gemisch der obigen Mengen mit 5 cm³ Methylalkohol wurde nach achtständigem Erhitzen die dem angewandten Silbersalz entsprechende Menge Jodsilber erhalten.

Auf Grund dieser Erfahrung wurden folgende Gemenge 8 Stunden erhitzt, dann ebenso wie bei den Zimmertemperaturversuchen behandelt (insbesondere in gleicher Weise verdünnt) und titriert.

- a) 6·39 g Jodmethyl, 5 cm³ Methylalkohol, 2·5 cm³ Wasser. Verbrauch 1·5 cm³ Kalilauge (entsprechend ungefähr 0·5% des angewendeten Jodmethyls).
- b) 2·81 g Jodsilber, 6·39 g Jodmethyl, 5 cm³ Methylalkohol, 2·5 cm³ Wasser. Verbrauch 0·6 cm³ Kalilauge.
- c) 2·00 g Silberacetat, 6·39 g Jodmethyl, 5 cm³ Methylalkohol. Verbrauch 1·2 cm³ Kalilauge.
- d) Dasselbe, außerdem 2·5 cm³ Wasser. Verbrauch 31·4 cm³ Kalilauge.
- e) 1·055 g Essigsäuremethylester (d. i. mehr als die 2 g Silberacetat äquivalente Menge 0·89 g), 5 cm³ Methylalkohol, 2·5 cm³ Wasser. Nach dem achtständigen Erhitzen wurde noch drei Tage stehen gelassen. Verbrauch 0·8 cm³ Kalilauge.

Der Kaliverbrauch bei a), b) und c) hat wohl dieselben Ursachen wie bei Zimmertemperatur, b) zeigt insbesondere,

daß Jodsilber die Reaktion zwischen Jodmethyl und Methylalkohol oder Wasser nicht (oder zumindestens nicht erheblich) katalytisch beschleunigt. Aus Versuch *c*) geht hervor, daß die Einwirkung von Jodmethyl auf Silberacetat bei Gegenwart von Methylalkohol nicht zu einer erheblichen Säurebildung Veranlassung gibt.

Dagegen tritt wie bei Zimmertemperatur eine sehr erhebliche Säurebildung ein, wenn die Einwirkung von Jodmethyl auf Silberacetat bei Gegenwart von Methylalkohol und Wasser erfolgt. Der Mehrverbrauch bei *d*) gegenüber *c*) ist rund 30 cm^3 Kalilauge, was 0.69 g Jodmethyl oder 0.82 g Silberacetat (41% des angewendeten) äquivalent ist. Von einer Verseifung des gebildeten Essigesters durch Wasser konnte die Säurebildung kaum herrühren, denn Essigester wird unter sonst gleichen Bedingungen nicht erheblich verseift (Versuch *e*). Auch eine katalytische Beschleunigung der Verseifung durch Silberacetat in der zur Erklärung des Kaliverbrauches bei *d*) nötigen Masse kann auf Grund des folgenden Versuches nicht angenommen werden.

1.055 g Essigester, 2 g Silberacetat, 5 cm^3 Methylalkohol und 2.5 cm^3 Wasser wurden 8 Stunden auf 55° erhitzt, filtriert, sehr stark verdünnt und nach Zusatz von Chlornatrium titriert. Zur Erreichung eines deutlichen Farbenüberganges waren allerdings 5 cm^3 Kalilauge erforderlich. Aber ungefähr die gleiche Menge wurde auch verbraucht, als ein gleiches Gemisch sofort (ohne Erhitzung) in gleicher Weise titriert wurde und auch dann, wenn der Essigester weggelassen wurde.

Von dem Ergebnis bei Zimmertemperatur unterscheidet sich das bei 55° erhaltene nur dadurch, daß die Nebenreaktion durch die Temperaturerhöhung stärker beschleunigt wurde als die Bildung des Essigesters.

Versuche mit Silberphtalonat.

Das Silberphtalonat¹ wurde in die Versuche einbezogen, weil Glogau² aus diesem Salz bei Einwirkung von Jodmethyl

¹ 0.1667 g Silbersalz gaben beim Glühen 0.0880 g Silber, entsprechend 52.8% (berechnet 52.9%).

² Monatshefte für Chemie, 24, 931 (1903).

in Gegenwart von Methylalkohol den Neutralester in schlechter Ausbeute, dafür aber Estersäure und freie Säure erhalten hatte. Bei der Aufarbeitung dieses Versuches war eine Trennung der sauren und neutralen Substanzen durch Ammoniak vorgenommen worden. Hiedurch konnte der Neutralester teilweise verseift worden sein. Bei einem zweiten Versuche hat Glogau beide möglichen Ursachen der Säurebildung (die Gegenwart von Methylalkohol bei der Reaktion und die Anwendung von Ammoniak bei der Aufarbeitung) vermieden und so den Neutralester glatt erhalten.

Es zeigte sich zunächst, daß der Betrag der Säurebildung in diesem Falle nicht durch Titration mit Kalilauge ermittelt werden konnte, da der Neutralester sehr leicht verseifbar ist. Wurde Phtalonsäuredimethylester mit Wasser und 2.5 cm^3 ungefähr $\frac{1}{6}$ -normaler Kalilauge versetzt, so verschwand die alkalische Reaktion nach $\frac{3}{4}$ Minuten und bei Zusatz größerer Mengen Alkali nahm die Menge des suspendierten Esters sichtbar ab.

Auch gegen Ammoniak ist der Ester noch recht empfindlich. Wurde 1 g Neutralester in Äther gelöst und mit verdünntem Ammoniak 2 Minuten kräftig geschüttelt, so trat fast völlige Verseifung ein. Im Äther war nur noch eine geringe Menge Öl enthalten, während aus der ammoniakalischen Lösung die Hauptmenge der Substanz durch Ansäuern und Ausäthern als Phtalonsäure gewonnen werden konnte. Hieraus ergibt sich zugleich die Leichtverseifbarkeit der Estersäure.

Dagegen ist der Neutralester gegen saures kohlen-saures Natron ziemlich beständig. Als 1 g davon in ätherischer Lösung mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung 1 bis 2 Minuten geschüttelt worden war, wurde noch mehr als 0.9 g unverändert zurückgewonnen. Ebenso war die Verseifung gering, als das Schütteln eine halbe Stunde fortgesetzt wurde.

Aus der Leichtverseifbarkeit des Esters durch Ammoniak ergibt sich, daß bei dem ersten Versuche Glogau's die Säurebildung mindestens zum Teil auf Verseifung bei der Aufarbeitung beruhen kann. Daher wurde er in folgender Form wiederholt:

6 g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknetes phtalonsaures Silber wurde fein zerrieben in 15 cm^3 Methylalkohol suspendiert und dazu allmählich unter guter Kühlung 8 g Jodmethyl gegeben. Nach vierstündigem Stehenlassen wurde das Reaktionsprodukt etwas über eine halbe Stunde am Wasserbad erwärmt, hierauf durch Darüberleiten eines trockenen Luftstromes unter gleichzeitigem schwachen Erwärmen der Überschuß an Jodmethyl und Methylalkohol verjagt. Der Rückstand wurde nun durch ungefähr eine Stunde am Rückflußkühler mit Benzol ausgekocht, dann heiß filtriert und das Benzol erst durch Abdestillieren, dann durch Erwärmen auf dem Wasserbade vertrieben. Als Rückstand der Lösung im Benzol blieb ein Öl, das weder durch Verreiben noch durch Einimpfen eines Kristalls von Dimethylester zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Ein kurzes Kochen des Öles mit 10 cm^3 Methylalkohol hatte ebenfalls keinen Erfolg.

Das Öl wurde nun mit einer kaltgesättigten Lösung von Natriumbicarbonat so lange versetzt, bis ein weiterer Zusatz von Natriumbicarbonat kein Aufbrausen mehr im Gefolge hatte. Dann wurde ausgeäthert; in den Äther gingen dadurch 0.8 g Neutralester vom Schmelzpunkte 66 bis 68°.

Während des Ausätherns schied sich bereits aus der wässrigen Lösung ein Niederschlag ab, der sich durch Salzsäurezusatz noch vermehrte; er zeigte den Schmelzpunkt 80 bis 81°, war also Estersäure. Die Ausbeute betrug 1 g.

Der Glogau'sche Versuch hatte für 6 g Silbersalz 0.45 g Neutralester, 0.8 g Estersäure, 1.2 g Säure, also weniger Neutralester und Estersäure ergeben. Es ist also bei ihm ein Teil der Säurebildung auf Rechnung der Verseifung durch Ammoniak zu setzen. Da aber Natriumbicarbonat unter meinen Versuchsbedingungen nicht erheblich verseifend wirkt, ist ein Teil der Säurebildung jedenfalls auf die Reaktion zwischen Jodmethyl und Methylalkohol zurückzuführen.

Eine genaue Bestimmung der Säurebildung durch Titration war durch die Verseifbarkeit der Ester ausgeschlossen. Indes wurde versucht, durch Titration mit Ammoniak¹ und Lackmus wenigstens Näherungswerte zu bekommen.

¹ Die verwendete Ammoniaklösung war 0.114-normal.

Die Titration kann nach zwei Richtungen fehlerhaft sein. Einerseits kann Hydrolyse (soweit freie Phtalonsäure in Frage kommt) bewirken, daß der Farbumschlag vor dem Verbrauche der richtigen Alkalimenge eintritt; hiedurch wird die Säuremenge zu klein gefunden. Andererseits kann Verseifung einen Fehler im entgegengesetzten Sinne bewirken. Zur Beurteilung der Größe des zweiten Fehlers habe ich folgende Versuche gemacht:

1. Etwas Neutralester wurde in Wasser suspendiert und ein Tropfen der Ammoniaklösung zugegeben. Die Blaufärbung hielt $\frac{1}{2}$ Minute an, dann ging sie in Rotfärbung über.

2. 0·336 g im Exsikkator gestandener Phtalonymethylestersäure (die leider nicht auf Gewichtskonstanz geprüft wurde) verbrauchte bei raschem Titrieren 13·6 cm^3 NH_3 -Lösung (berechnet 14·2 cm^3 für wasserfreie Estersäure, 13·0 cm^3 für $C_{10}H_8O_5 \cdot H_2O$). Die Blaufärbung hielt fast eine Minute an. Der durch Hydrolyse oder Verseifung entstandene Fehler bei der Titration der Estersäure ist also jedenfalls kleiner als die dem Versuche wegen des unbekanntenen Wassergehaltes anhaftende Unsicherheit.

Es kann somit erwartet werden, daß die durch Titration mit Ammoniak und Lackmus gefundenen Säuremengen wenigstens der Größenordnung nach richtig sind.

Nun wurden zwei Proben je eine Woche stehen gelassen. Jede enthielt 3·106 g phtalonsaures Silber, 6·39 g Jodmethyl und 5 cm^3 Methylalkohol, die eine außerdem 2·5 cm^3 Wasser. Dann wurde filtriert, zweimal mit je 5 cm^3 warmen Methylalkohols, dann mit im ganzen 100 cm^3 Wasser gewaschen, mit weiteren 200 cm^3 Wasser verdünnt und rasch titriert. Die wasserhaltige Probe verbrauchte ungefähr 12·6 cm^3 Ammoniak, entsprechend 0·204 g Jodmethyl oder 0·292 g Silberphtalonat (9·4% des angewendeten), die wasserfreie 9 cm^3 , entsprechend 0·146 g CH_3J oder 0·209 g Silberphtalonat (7% des angewendeten). Die Endreaktion war infolge der Trübung der Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Neutralester recht unscharf. Es kann daher wohl die Säurebildung in beiden Fällen als sichergestellt betrachtet werden, dagegen nicht die Größe des Einflusses des Wasserzusatzes.

Ähnliche, aber höhere Resultate ergab der Versuch, die gebildete Säure durch Kohlensäureentwicklung aus kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung,

die vorher bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung geschüttelt worden war, zu bestimmen. Das entwickelte Kohlendioxyd war in der wasserfreien Lösung 14%, in der wasserhaltigen Lösung 20% des angewendeten Silbersalzes äquivalent. Diese Versuche sind aber nicht als zuverlässig zu betrachten, da die Kontrollversuche widersprechende Resultate gaben. Während einerseits die Bicarbonatlösung beim Durchleiten von Luft keine in Betracht kommende Menge Kohlensäure abgab, gab ein Versuch, in gleicher Weise eine bekannte Menge Essigsäure zu bestimmen, ein zu hohes Resultat.

Jedenfalls aber zeigen die Titrations und präparativen Versuche, daß bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Silberphtalonat bei Gegenwart von wasserhaltigem oder von wasserfreiem Methylalkohol eine erhebliche Menge freier Säure gebildet wurde. Hiedurch unterscheidet sich das Verhalten des Silberphtalonates von dem des Acetates, da bei letzterem erhebliche Säurebildung bei Gegenwart von Methylalkohol allein nicht auftrat.

Versuche mit den Silbersalzen der Kampfersäure, Benzoesäure und α -Nitrophtalsäure.

Nachdem die vorstehenden Versuche eine erste Orientierung über die Umstände verschafft hatten, die betreffs Erzielung brauchbarer Ergebnisse beobachtet werden müssen, wurden Parallelversuche mit den in der Überschrift genannten drei Säuren gemacht. Von der Einbeziehung der Phtalsäure mußte abgesehen werden, da der Phtalsäureester durch Kali rasch zur Estersäure verseift wird und die Titration der Phtalsäure mit Ammoniak und Lackmus sich als unausführbar erwies.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß die im folgenden angegebenen Mengen der Silbersalze einerseits mit den angegebenen Mengen einer Lösung von 80 g Jodmethyl in 130 cm^3 Methylalkohol (Gemisch I), andererseits mit den angegebenen Mengen einer Lösung von 80 g Jodmethyl in 130 cm^3 Methylalkohol und 30 cm^3 Wasser (Gemisch II) eine Woche bei sommerlicher Zimmertemperatur (20 bis 30°) im Dunkeln nebeneinander stehen gelassen wurden. Das Gemisch II war

eine homogene Lösung (d. h. die Wassermenge reichte nicht aus, um Jodmethyl aus der alkoholischen Lösung auszuscheiden).

Die Proben färbten sich dunkelrot, die Silbersalze wurden vollständig umgesetzt.

Nach Ablauf der Woche wurde abgesaugt, zweimal mit je 5 cm^3 warmen Methylalkohols nachgewaschen, mit 200 cm^3 Wasser versetzt und titriert.

Die Ergebnisse waren:

| Name der Säure | Angewendetes Silbersalz | | Gemisch | | Kaliverbrauch | |
|------------------------------------|-------------------------|----------|---------------------------|---------------------------|------------------------|----------|
| | <i>g</i> | Äquival. | I | II | <i>cm</i> ³ | Äquival. |
| Kampfersäure | 2·01 | 0·0097 | 40 <i>cm</i> ³ | — | 16·6 | 0·00271 |
| » | 2·01 | » | — | 40 <i>cm</i> ³ | 22·4 | 0·00366 |
| Benzoesäure ¹ | 1·10 | 0·0048 | 40 | — | 11·8 | 0·00193 |
| » | 1·10 | » | — | 40 | 18·0 | 0·00294 |
| 3-Nitroptalsäure | 1·64 | 0·0077 | 20 | — | 28·1 | 0·00459 |
| » | 1·64 | » | — | 20 | 27·2 | 0·00444 |

Die Färbung weist auf Bildung von freiem Jod hin. Hierdurch kann die Vergleichbarkeit der Zahlen kaum beeinträchtigt werden.²

Die so gefundene Säurebildung konnte herrühren:

1. Von der mehrfach erwähnten Reaktion zwischen Silbersalzen, Jodmethyl und Methylalkohol oder Wasser;

2. von der auch bei Abwesenheit von Silbersalzen eintretenden Jodwasserstoffbildung aus Jodmethyl mit Methylalkohol oder Wasser;

3. Bei Anwendung des Gemisches II von der Verseifung der gebildeten Ester durch das Wasser während der Reaktionszeit;

4. von der Verseifung von Estern beim Verdünnen und Titrieren der Reaktionsprodukte.

¹ Vergl. Nef, Lieb. Ann., 309, 153 (1899).

² Das Jod muß bei der Titration ebensoviel Kali verbrauchen wie die entsprechende Jodwasserstoffmenge.

Punkt 2 wurde geprüft, indem 40 cm^3 des Gemisches II zusammen mit den Silbersalzversuchen eine Woche stehen gelassen wurden. Auch hier trat Rotfärbung ein.¹ Dann wurde in gleicher Weise wie bei den Silbersalzversuchen mit Methylalkohol und Wasser verdünnt und titriert.

Es wurden 9 9 cm^3 Kalilauge oder 0·00162 Mole verbraucht, während 40 cm^3 frisch bereitetes Gemisch nur 0·6 cm^3 verbraucht hatten. Die Säurebildung entsprach ungefähr 1·4% des Jodmethyls. Mit dem Vorversuch ist diese Zahl wegen der Verschiedenheit der Temperatur, der Bildung von Jod und des größeren Wassergehaltes der Mischung II nicht direkt vergleichbar.

Leider wurde unterlassen, das Gemisch I in gleicher Weise zu untersuchen. Doch ist in ihm nach dem Vorversuche die Säurebildung jedenfalls geringer als in II.

Zur Prüfung des Punktes 3 wurden die Neutraester (bei der 3-Nitroptalsäure auch die Estersäuren) mit einem Gemisch von Methylalkohol und Wasser (Volumverhältnis 13 : 3) ebenfalls eine Woche neben den andern Proben stehen gelassen, dann mit Methylalkohol und Wasser in der gleichen Weise verdünnt und titriert. Die Versuche ergaben:

| Name | Angewendeter Ester | | Verdünnter Methylalkohol | Kalilauge | |
|--|--------------------|---------------|--------------------------|-----------|----------|
| | <i>g</i> | Mole | | cm^3 | Äquival. |
| Kampfersäuremethylester . . . | 1·08 | 0·0047 | 40 cm^3 | 0·4 | 0·0001 |
| Benzoessäuremethylester . . . | 0·92 | 0·0067 | 40 | 0·6 | 0·0001 |
| 3-Nitroptalsäuremethyl- ester | 0·92 | 0·0034 | 20 | 0·1 | 0·0000 |
| 3-Nitroptal- <i>a</i> -Estersäure . . . | 0·77 ² | 0·0032—0·0034 | 20 | 18·8 | 0·0031 |
| 3-Nitroptal- <i>b</i> -Estersäure . . . | 0·77 | 0·0034 | 20 | 23·0 | 0·0037 |

¹ Über die Zersetzlichkeit des Jodmethyls siehe Burke und Donnan, Trans. chem. soc., 85, 574 (1904).

² Die Substanz war im Exsikkator gestanden, aber nicht auf Gewichtskonstanz geprüft.

Die Verseifung des Benzoesäureesters während der Reaktion durch Wasser kommt also auch bei Anwendung des Gemisches II nicht in Betracht. Auch bei der 3-Nitroptalsäure spielt sie keine erhebliche Rolle. Denn merkliche Verseifung wurde nur bei der *b*-Estersäure beobachtet, die bei der Halbverseifung des Neutralesters nur als Nebenprodukt entstehen kann¹ und deren Bildung aus intermediär entstandenem sauren Silbersalz ebenfalls nicht wahrscheinlich ist. Daß der Neutralester weniger verseift wurde als die *b*-Estersäure, kommt vielleicht daher, daß er nur zum Teil gelöst war. Bei der Kampfersäure macht das Verhalten des Neutralesters einen erheblichen Einfluß der Verseifung ebenfalls unwahrscheinlich; doch ist das Verhalten der Estersäuren nicht unter gleichen Bedingungen untersucht. Die vorstehenden Versuche zeigen zugleich, daß Punkt 4 keinen erheblichen Einfluß hat. Das gleiche Ergebnis lieferten Versuche, bei denen die Ester in je 20 cm^3 Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von 200 cm^3 Wasser ohne längeres Stehen titriert wurden. Die Neutralester verbrauchten keine erhebliche Kalimenge, die Estersäuren der 3-Nitroptalsäure ungefähr die theoretische Menge.

Da demgemäß Punkt 3 und 4 keine erhebliche Rolle spielen, beruht die bei der Einwirkung der drei Silbersalze auf Jodmethyl in Gegenwart von Methylalkohol und eventuell Wasser beobachtete Säurebildung in der Hauptsache auf der Einwirkung von Jodmethyl auf Methylalkohol oder Wasser. Die Gegenwart der Silbersalze steigert die hieraus folgende Säurebildung in allen Fällen; der Betrag dieser Wirkung ist von der Natur des Salzes abhängig. Während aus 40 cm^3 des Gemisches II bei Abwesenheit von Silbersalzen unter den Versuchsbedingungen rund 0·0016 Äquivalente Säure entstanden, steigt diese Zahl bei Gegenwart der Silbersalze auf 0·0037, 0·0029 und 0·0089.

Der Vergleich der Zahlen für die Gemische I und II deutet darauf hin, daß der Einfluß des Wassergehaltes des Methylalkohols ebenfalls von der Natur der Silbersalze abhängt.

¹ Vergl. Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, 21, 792 (1900).

Nitroptalsaures Silber gibt bei Gemisch I und II ungefähr dieselbe (nicht wegen Punkt 2 korrigierte) Säurebildung, während bei kampfersaurem und benzoesaurem Silber das wasserhaltige Gemisch eine größere Säurebildung ergibt.

Ob der Einfluß der Natur der Silbersalze mit ihrer Löslichkeit zusammenhängt, wurde bisher nicht untersucht.
