

Über intramolekulare Umlagerungen;

von *Otto Dimroth*.

Fünfte Abhandlung. Der Einfluß des Lösungsmittels auf Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingelaufen am 4. Oktober 1910).

Um den Verlauf und die Richtung chemischer Vorgänge voraussagen zu können, bedarf man besonders bei den Umsetzungen der Kohlenstoffverbindungen der Kenntnis der *Reaktionsgeschwindigkeiten*, mit welcher nebeneinander hergehende oder einander entgegengesetzte Vorgänge sich abspielen. Betrachten wir beispielsweise eine beliebige einfache Substitutions- oder Additionsreaktion, so leisten uns die *Strukturformeln* den Dienst, daß sie die Möglichkeit der Entstehung einer ganz bestimmten, im allgemeinen kleinen Anzahl von Isomeren vorhersehen lassen. Sie schränken also den Bereich des zu Erwartenden in recht enge Grenzen ein. Die Strukturformeln sagen aber an sich nichts darüber aus, *welches* dieser Isomeren wirklich entsteht. Wollen wir darüber Klarheit haben, dann müßte bekannt sein, welche der konkurrierenden Reaktionen die schnellste ist; und, wenn zwei oder mehr Isomere gleichzeitig entstehen, müßten wir das Verhältnis ihrer Bildungsgeschwindigkeit kennen, da von diesem die relative Ausbeute an den einzelnen Stoffen abhängt.

Nicht gerade selten werfen die Organiker die Begriffe *Reaktionsgeschwindigkeit* und *chemische Verwandtschaft* durcheinander. Die „Leichtigkeit“, mit welcher Reaktionen verlaufen, wird gerne als ausschließlich abhängig betrachtet von den bei ihnen ins Spiel tretenden Affinitäten. Es ist klar, daß diese Auffassung nicht richtig ist.

Denn wenn bei konkurrierenden Reaktionen stets diejenige, welche mit der größten Affinität, d. h. mit der größten Arbeitsleistung vor sich geht, auch die geschwindeste wäre, so müßten die als Reaktionsprodukte sich bildenden Isomeren jedesmal in dem Verhältnis entstehen, wie es einem dauernden Gleichgewichtszustand entspricht, was bekanntlich nicht der Fall ist.

Der Ablauf eines chemischen Vorgangs hängt vielmehr noch von den Hemmungen oder Widerständen ab, die sich ihm entgegenstellen und die gerade die Ursache sind, daß die Reaktionen zu ihrer Abwicklung Zeit brauchen. Es gilt also eine Gleichung von der Form:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{treibende Kraft}}{\text{chem. Widerstand}}^1)$$

oder, wenn man den reziproken Wert des Widerstands chemische Beweglichkeit nennt:

Reaktionsgeschwindigkeit = *treibende Kraft* · *chem. Beweglichkeit*, welche aussagt, daß die treibende Kraft nur einer der Faktoren ist, welcher die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Richtung chemischen Geschehens bestimmt.

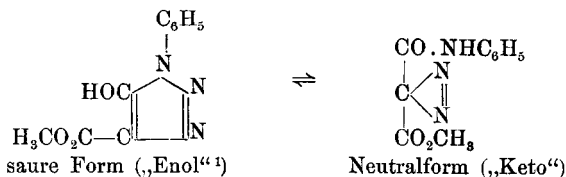
Wenn einmal der bis ins feinste ausgearbeiteten Systematik der Kohlenstoffverbindungen eine Systematik ihres Werdens und Vergehens folgen soll, dann müßten wir in der Lage sein, diese Zerlegung in Faktoren vorzunehmen und den Konstitutionsformeln an der Stelle jeden Bindestriches entsprechende Zahlenindizes beizubringen und die Gesetzmäßigkeiten klarzulegen, die zwischen diesen Größen und dem strukturellen Bau bestehen. Der Weg, welcher in dieser Richtung einzuschlagen ist, läßt sich heute noch nicht im einzelnen übersehen; zunächst wird noch eine große Summe von Vorarbeiten nötig sein.

Eine dieser Vorarbeiten ist die Aufklärung des Einflusses, den das *Medium* auf den zeitlichen Verlauf der Reaktionen ausübt. Denn da die überwiegende Anzahl

¹⁾ Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl. 672 (1909).

chemischer Vorgänge sich in Lösung abspielt, die Natur der Lösungsmittel aber bekanntlich im höchsten Maße die Geschwindigkeit beeinflusst, muß man, um überhaupt verschiedene Vorgänge vergleichen zu können¹⁾, durch Kenntnis der herrschenden Gesetze in der Lage sein, von dem spezifischen Einfluß der Lösungsmittel zu abstrahieren. Ich hielt es für rationell, in dieser Richtung zunächst nur denkbar einfachste, also *monomolekulare* chemische Vorgänge einem experimentellen Studium zu unterwerfen. Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich schon vor einiger Zeit die Isomerisation des *1-Phenyl-5-oxytriazolcarbonsäureesters* in verschiedenen Lösungsmitteln kinetisch untersucht.²⁾

In der vorhergehenden Abhandlung³⁾ wurde mitgeteilt, daß das Umlagerungsprodukt dieser Substanz eine andere Struktur besitzt als ich ihr ursprünglich zuschrieb. Die beiden Isomeren stehen nicht im Verhältnis der Keto-Enol-Desmotropie, sondern sind strukturisomer im Sinne folgender Formeln:



Für die Zwecke dieser Untersuchung ist dies völlig belanglos, da man natürlich die Gesetze des Zusammenhangs von Reaktionsgeschwindigkeit und Lösungsmittel an jedem beliebigen einfachen chemischen Vorgang studieren kann, wenn er sich nur aus experimentellen Gründen zur Ausführung solcher Versuche eignet.

¹⁾ Die sehr allgemein verbreitete Ansicht, daß die Geschwindigkeiten analoger Vorgänge ohne weiteres vergleichbar seien, wenn sie sich in einem und demselben Medium abspielen, dürfte vielleicht nicht zutreffend sein.

²⁾ Diese Annalen **335**, 1 (1904); **338**, 143 (1905).

³⁾ Diese Annalen **373**, 336 (1910).

Die Erforschung der Desmotropieerscheinungen hatte bekanntlich früher zu dem Schluß geführt, daß eine innige Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante eines Lösungsmittels und der Umlagerungsgeschwindigkeit bestehe; aus meinen Beobachtungen hatte ich dann gefolgert, daß eine Abhängigkeit in diesem Sinne allerdings vorhanden sei, daß sie aber komplizierter und nicht so durchsichtig ist, als man vordem angenommen hatte.

Inzwischen ist von A. Michael und H. Hibbert eine Untersuchung¹⁾ über die Umlagerung des *Acetyl-dibenzoylmethans* und des *Diacetbernsteinsäureesters* angestellt worden, welche die beiden Forscher dazu führte, zu bestreiten, daß irgend welche einfache Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante eines Lösungsmittels und der Isomerisierungsgeschwindigkeit und dem Gleichgewicht vorhanden sei.

Die vorliegende Abhandlung beschreibt Versuche, welche zeigen, daß Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewichtskonstante sich tatsächlich nicht aus der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels herleiten lassen; es gelang aber, von anderen Gesichtspunkten aus Einblicke in die Gesetzmäßigkeiten der Wirkung der Medien zu erhalten.

Michael war zu seinen Ergebnissen gelangt, indem er sich bei seinen Versuchen nicht auf die wenigen gebräuchlichen Lösungsmittel, die man bis dahin in Betracht gezogen hatte, beschränkte, sondern eine Reihe anderer Solvenzien: Blausäure, Methylcyanid, Nitromethan, Salpetersäureester, Äthyljodid usw. zuzog. Ich hielt es deshalb für wünschenswert, meine frühere Untersuchung über die Umlagerung des *Phenylxytriazolcarbonsäureesters* in eben diesem Sinne auszudehnen. Dieser Vorgang bietet den Vorteil, daß er recht genaue Messungen der Umlagerungsgeschwindigkeit gestattet, während Michael auf ziemlich rohe Schätzungen derselben angewiesen war.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1080 (1908).

Die folgende Tabelle enthält das diesbezügliche Zahlenmaterial. Unter k sind die für 10^0 geltenden Konstanten der Umlagerungsgeschwindigkeiten eingetragen. Die Lösungsmittel sind nach steigender Größe dieser Konstante geordnet.

Lösungsmittel	$DC^1)$	$k(10^0)$	Löslichkeit bei 10^0 g im Liter		$h_1 = k \cdot \text{Lösl.}$ Aciester
			Aciester	Neutralester	
Methylalkohol .	35,4	0,00053	218	34,4	0,116
Äthylalkohol .	26	0,00103	97,7	29,1	0,101
Benzylalkohol .	16,3	0,0011	90	222	0,099
Acetonitril . .	36,4	0,0047	41,5	194	0,195
Aceton . . .	20,7	0,00527	56,5	206	0,298
Ameisensäure- äthylester .	9,1	0,00828	23,3	257	0,193
Chloroform . .	5	0,0211	8,8	572	0,186
Essigsäureäthyl- ester . . .	6,1	0,0267	12	194	0,320
Nitrobenzol . .	34,0	0,046	6,5	346	0,299
Äthylnitrat . .	19,6	0,055	3,2	317	0,176

Es ist unverkennbar, daß die Regelmäßigkeit, die ich früher gefunden hatte, daß nämlich mit abnehmender Dielektrizitätskonstante (DC) die Umlagerungsgeschwindigkeit anwächst, nicht mehr Stich hält. Die Annahme einer Parallelität von Reaktionsgeschwindigkeit und Dielektrizitätskonstante ist nicht mehr aufrecht zu halten.

Dafür aber tritt in der Tabelle eine andere Beziehung deutlich hervor. Die Geschwindigkeit, mit welcher sich der Aciester umlagert, wird ersichtlich beeinflusst von dem Grade seiner *Löslichkeit* in dem betreffenden Solvens. *Je größer die Löslichkeit, desto kleiner ist die Umlagerungsgeschwindigkeit.*

Einige Abweichungen sind allerdings vorhanden — bei Aceton und Essigester —, doch ist es nicht unwahrscheinlich, daß sie durch Versuchsfehler hervorgerufen sind. Denn man muß berücksichtigen, daß die Bestimmung der

¹⁾ Nach Walden, Zeitschr. physik. Chem. **70**, 569 (1910).

Löslichkeit des Aciesters in Solvenzien, in denen die Umlagerungsgeschwindigkeit relativ groß ist, natürlich ungenau ausfallen muß. Um beurteilen zu können, ob die Geschwindigkeiten annähernd umgekehrt proportional den Löslichkeiten sind, ist in der letzten Reihe das Produkt dieser beiden Größen eingetragen, das dann eine Konstante sein müßte. Tatsächlich trifft dies bei den oben stehenden drei Alkoholen sehr gut zu. Weiter nach unten in der Tabelle steigt dann das Produkt; aber im ganzen schwanken die Zahlen nur zwischen 0,1 und 0,32, während die k -Werte sich in sehr viel weiteren Grenzen, nämlich zwischen 0,00053 und 0,055, also im Verhältnis 1:100 bewegen.

Man muß aus diesen Daten, die natürlich noch der Ergänzung durch weitere Experimentaluntersuchungen bedürfen, den Schluß ziehen, *daß die Reaktionsgeschwindigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln der Hauptsache nach von der Löslichkeit des sich umwandelnden Stoffes abhängt und derselben annähernd umgekehrt proportional ist, daß aber daneben sich noch andere Einflüsse unbekannter Art geltend machen.*

Um nun über diese Doppelrolle des Lösungsmittels mehr Klarheit zu bekommen, ist es nötig, die Wirkung der Lösungsmittel auf den *Gleichgewichtszustand* in Betracht zu ziehen.

Schon vor vielen Jahren hat van't Hoff¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß die Änderung, welche die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Wechsel des Lösungsmittels erleidet, zum Teil mit der Gleichgewichtsverschiebung zusammenhängt, welche dieser Wechsel bewirken kann. Die Geschwindigkeitsänderung lasse sich in zwei Teile zerlegen, von denen der eine, auf beide reziproke Reaktionen gleich wirkend, unter die Kontaktwirkungen zu rechnen sei und mit irgend einer physikalischen Eigenschaft des Lösungsmittels zusammenhänge, während der

¹⁾ Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. I. 217 (1898).

andere, verschieden wirkend auf die reziproken Reaktionen, spezifischer Natur sei und mit irgend einer Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und reagierendem Körper zusammenhängen müsse. *Dieser Einfluß des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht ist aber eine Funktion der Löslichkeit der reagierenden Stoffe.*

Dies ergibt sich nach van't Hoff aus einer Überlegung, die in modifizierter Form wiedergegeben sei:

Zwei Isomere lagern sich in irgend einem Lösungsmittel wechselseitig ineinander um: $A \rightleftharpoons B$.

Die Geschwindigkeitskonstante des Vorgangs im Sinne des Pfeiles von links nach rechts sei k_A , die Konstante des entgegengesetzten Vorgangs k_B . Dann stellt sich Gleichgewicht ein, wenn

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{k_B}{k_A} = K, \quad (\text{I})$$

wobei C_A und C_B die Konzentrationen der Stoffe A und B , K die Gleichgewichtskonstante bedeutet.

Im Dampfraum über der Lösung müssen die beiden Isomeren ebenfalls vorhanden sein, wenn auch eventuell in sehr kleinen Konzentrationen. Die Geschwindigkeitskonstanten seien hier k'_A und k'_B , die Konzentrationen C'_A und C'_B , die Gleichgewichtskonstante sei K'

In der Gasphase ist Gleichgewicht, wenn

$$\frac{C'_A}{C'_B} = \frac{k'_B}{k'_A} = K'. \quad (\text{II})$$

Die Konzentrationen in der Lösung (C) und im Dampfraum (C') sind aber, hinreichende Verdünnung vorausgesetzt, nach Henrys Gesetz einander proportional:

$$\frac{C}{C'} = L'.$$

Mit L' ist die Löslichkeit des Dampfes in der Flüssigkeit — der reziproke Wert des Verteilungskoeffizienten bezeichnet. Um auf die Löslichkeit des festen Stoffes (L) zu kommen, ist noch der Dampfdruck desselben (p) einzusetzen: $L = L' \cdot p$. Es ist also $C = \frac{C}{L} \cdot p$

Substituiert man diesen Wert in Gleichung II, so folgt

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{L_A}{L_B} \cdot K' \cdot \frac{p_B}{p_A} . \quad (\text{III})$$

Setzen wir das Produkt $K' \cdot \frac{p_B}{p_A} = G$, so ist

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{L_A}{L_B} \cdot G . \quad (\text{IV})$$

Das heißt: *Zwei sich wechselseitig umlagernde Isomere¹⁾ sind in beliebigen Lösungsmitteln im Gleichgewicht, wenn ihre Konzentrationen sich verhalten wie ihre Löslichkeiten in dem betreffenden Solvens, multipliziert mit einer Konstanten G. Diese Konstante, welche im folgenden zur Unterscheidung von K absolute Gleichgewichtskonstante genannt werden soll, ist unabhängig von der Natur des Lösungsmittels, denn sie ist nur eine Funktion der Gleichgewichtskonzentrationen im Dampfraum und der Dampfdrucke der Isomeren.*

Es läßt sich dann also, wenn man in einem einzigen Lösungsmittel die Gleichgewichtskonstante ermittelt hat, hieraus und aus den Löslichkeiten der Gleichgewichtszustand in jedem beliebigen anderen Medium berechnen.

Es ist besonders darauf hinzuweisen, daß dieser Satz von der Gültigkeit der Gesetze der verdünnten Lösungen abhängig ist. Bei leichter löslichen Stoffen kann man also nur Annäherungswerte erwarten. Ferner ist Voraussetzung, daß der Molekularzustand der Isomeren in allen Lösungsmitteln derselbe ist, er gilt nicht für Polymere. Bei öligen mit dem Lösungsmittel mischbaren Stoffen treten an die Stelle von $\frac{C}{L}$ die Partialdrucke der Isomeren über der Lösung.

Diese von van't Hoff aufgestellte Prognose ist bisher, soweit ich sehen kann, kaum berücksichtigt

¹⁾ Oder Desmotrope oder Tautomere.

worden. Erst nach Abschluß dieser Arbeit¹⁾ erschien eine Arbeit von v. Halban²⁾, auf welche ich noch zu sprechen komme, und mathematische Ableitungen von Trautz³⁾, welche sich auf dieselbe stützen.

Ich hielt es jedoch für richtig, den van't Hoff'schen Satz zunächst einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen, da aus der Praxis der präparativen organischen Chemie Erscheinungen bekannt sind, welche demselben zu widersprechen scheinen.

Aus der Beziehung $\frac{C_A}{C_B} = \frac{L_A}{L_B} \cdot G$ läßt sich nämlich eine sehr interessante Schlußfolgerung ableiten, welche für die Darstellung von *umwandlungsfähigen Isomeren* von großer Tragweite ist. Dies mag zunächst erörtert werden.

Es sei der Fall gesetzt, daß bei irgend einem solchen Isomerenpaar bei einer bestimmten Temperatur gerade $\frac{C_A}{C_B} = \frac{L_A}{L_B}$, also $G = 1$ sei. Sättigt man dann bei dieser Temperatur ein beliebiges Lösungsmittel mit den beiden Isomeren und läßt von denselben noch einen Überschuß am Boden liegen, so herrscht dauerndes Gleichgewicht, da ja das Verhältnis der Sättigungskonzentrationen gleich dem Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen ist.

Wenn aber beispielsweise $\frac{C_A}{C_B} < \frac{L_A}{L_B}$, also $G < 1$, dann ändert sich die Sachlage. Dann ist, wenn sich die Lösung mit den beiden Isomeren gesättigt hat, in derselben mehr von dem Stoffe *A* vorhanden, als dem Gleichgewichtszustand entspricht. Es wird sich also *A* in *B* umwandeln, dies wird auskrystallisieren, neue Anteile

¹⁾ Die vorliegende Untersuchung war schon im Sommer 1909 abgeschlossen; ihre Publikation wurde aber hinausgeschoben, bis die Experimentaluntersuchung über die Konstitution des Umlagerungsproduktes des Phenyloxytriazolcarbonsäureesters beendet war.

²⁾ Zeitschr. physik. Chem. **67**, 129 (1909).

³⁾ Zeitschr. physik. Chem. **66**, 496; **67**, 93; **68**, 295 (1909).

von A werden in Lösung gehen, sich wieder umwandeln und so fort, bis schließlich nur mehr B am Boden liegt. Umgekehrt wird, wenn $G > 1$, sich B in A umlagern.

Die überstehende Lösung enthält schließlich beide Isomere im Gleichgewicht, und zwar ist sie im ersteren Falle für A , im letzteren für B ungesättigt. *Bringt man also zwei wechselseitig mit ausreichender Geschwindigkeit umwandelbare Isomere mit einer zur Lösung unzureichenden Menge eines Lösungsmittels zusammen, so muß, wenn der Satz von van't Hoff zu Recht besteht, die Richtung des sich abspielenden Isomerisationsvorganges ausschließlich von der Konstanten G abhängen, also gänzlich unabhängig sein von der Natur des Lösungsmittels.*

Dem widerspricht nun die Erfahrung, daß es häufig gelingt, Isomere durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln ineinander umzulagern. Von den zahlreichen Fällen sei nur ein von E. Bamberger¹⁾ sehr eingehend und sorgfältig studiertes Beispiel herausgegriffen. Von den isomeren Nitroformaldehydrazonen wird die α -Verbindung durch Wasser oder Alkohol in β , umgekehrt die β -Verbindung durch Benzol, Chloroform oder Ligroin in α umgewandelt. Wer bei synthetischer Arbeit nach labilen Isomeren fahndet, pflegt wohl stets die Methode zu versuchen, durch Variation des Lösungsmittels eine Umlagerung nach beiden Richtungen zu bewerkstelligen.

Es kann kein Zweifel sein, daß diese mit Erfolg geübte Laboratoriumspraxis mit dem van't Hoff'schen Satze in Widerspruch steht; und es gibt, soweit ich sehen kann, nur zwei Möglichkeiten, aus diesem Dilemma zu kommen. Man muß entweder den Schluß ziehen, daß der Satz von van't Hoff falsch ist, was aber nach der Art seiner Ableitung ausgeschlossen erscheint; oder man muß folgern, daß die nach der erwähnten Methode dargestellten Umlagerungsprodukte nicht Isomere, sondern Polymere sind,

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2001 (1901).

oder daß sie wenigstens in Lösung teilweise polymerisiert sind und daß der Grad der Polymerisation je nach der Natur des Lösungsmittels verschieden groß ist.¹⁾

Es schien mir deshalb wichtig zu sein, einen Fall von Umlagerungsisomerie ausfindig zu machen, bei welchem sich in einer Reihe von Lösungsmitteln der Gleichgewichtszustand und die Löslichkeiten mit möglicher Genauigkeit bestimmen lassen.

Der *Phenylloxyltriaazolcarbonsäureester* eignet sich leider zu dieser Untersuchung nur mit großer Beschränkung, denn der Gleichgewichtszustand ist hier zu sehr zugunsten der Neutralform (n) verschoben, so daß sich nur in methyl- und äthylalkoholischer Lösung eine quantitative Bestimmung der sauren Form (s) ausführen ließ. In allen anderen Medien tritt im Gleichgewicht die Menge des Aciesters soweit zurück, daß sich derselbe nicht einmal mehr durch die so empfindliche Eisenchloridlösung nachweisen läßt.

In *methylalkoholischer* Lösung ist Gleichgewicht vorhanden, wenn $\frac{C_n}{C_s} = 150$; das Verhältnis der Löslichkeiten $\frac{L_n}{L_s} = 0,158$. Daraus berechnet sich die Konstante $G = \frac{150}{0,158} = 950$.

In *Äthylalkohol* ist $\frac{L_n}{L_s} = 0,3$; demnach } müßte im Gleichgewichtszustand $\frac{C_n}{C_s} = 950 \cdot 0,3 = 285$ sein. Beobachtet wurde $\frac{C_n}{C_s} = 300$. Die Übereinstimmung ist also genügend.

In *Benzylalkohol* sind die Löslichkeiten sehr viel mehr zugunsten der Neutralform verschoben: $\frac{L_n}{L_s} = 2,5$;

¹⁾ Diese Überlegungen beziehen sich natürlich nicht auf die Fälle, wo durch *rasches Abkühlen* von bei höherer Temperatur gesättigten Lösungen Krystallisationen veranlaßt werden, die bei der niederen Temperatur nicht im Gleichgewicht mit der Lösung stehen.

es müßte demnach im Gleichgewicht 23750 mal mehr Neutralester als Aciester vorhanden sein, also 99,96 Proz. Neutralform und 0,04 Proz. saure Form. Diese Menge ist aber so klein, daß sie sich dem Nachweis entzieht. In allen übrigen Lösungsmitteln ist $\frac{L_n}{L_s}$ noch größer und so versteht man leicht, daß in denselben nach erreichtem Gleichgewichtszustand kein Oxytriazolcarbonsäureester mehr aufzufinden ist.

Ich suchte nun nach einem Fall von Gleichgewichts-isomerie, der in weiterem Umfang eine Prüfung des van't Hoff'schen Satzes ermöglichte. Daß es nicht ganz leicht ist Substanzen zu finden, die sich für diesen Zweck eignen, ergibt sich daraus, daß man an dieselben folgende Ansprüche stellen mußte:

1. Die wechselseitige Umlagerung soll ohne Nebenreaktion vor sich gehen.

2. Eine exakte analytische Methode muß gestatten, die beiden Isomeren nebeneinander quantitativ zu bestimmen.

3. Es soll sich innerhalb erreichbarer Zeiträume ein Gleichgewichtszustand einstellen, der mit der Natur der Lösungsmittel möglichst stark variiert.

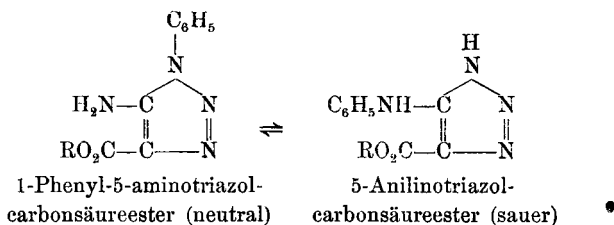
4. Die Löslichkeit der beiden Isomeren soll sich genau bestimmen lassen, es dürfen also die Umlagerungsgeschwindigkeiten nicht allzu groß sein.

5. Die beiden Isomeren sollen nicht zu leicht löslich sein, damit die Gesetze der verdünnten Lösungen noch annähernd Geltung haben und doch sollen die Löslichkeiten stark variieren, damit auch die Gleichgewichtskonstanten genügende Abstufung zeigen können.

Die Ausdehnung meiner Arbeiten über Umlagerungen in der Triazolreihe ließ mich Stoffe auffinden, die sich für den geschilderten Zweck in vorzüglicher Weise eignen. Es sind dies die kürzlich beschriebenen *Aminoderivate von Triazolcarbonsäureestern*,¹⁾ von denen ich nachgewiesen

¹⁾ Diese Annalen 364, 183 (1909).

hatte, daß sie im Schmelzfluß und in Lösung eine Umlagerung erleiden, die folgendem Schema entspricht.



Der 5-Anilintriazolcarbonsäureester — im folgenden kurz als saure Form bezeichnet — läßt sich mit Kalilauge titrieren und auf diese Weise quantitativ neben dem isomeren Neutralester bestimmen. Die Umlagerung in Lösung geht bei Zimmertemperatur sehr langsam, so daß sich Löslichkeitsbestimmungen ohne Schwierigkeit ausführen lassen und auch bei 50—60° werden die Löslichkeitsbestimmungen in den meisten Fällen durch die Umlagerung nicht zu sehr beeinträchtigt.

Die Einstellung des Gleichgewichts bei derselben Temperatur würde, wie sich daraus ohne weiteres ergibt, unbequem lange Zeit in Anspruch nehmen, doch läßt sich die Umlagerungsgeschwindigkeit durch Zusatz einer Säure katalytisch beschleunigen, ohne daß durch den Katalysator das Gleichgewicht verschoben wird.

Der Einfluß des Mediums auf den Gleichgewichtszustand ist außerordentlich groß, so enthält beispielsweise die ätherische Lösung des Methylesters 95,6 Proz. saure und 4,4 Proz. Neutralform, die Chloroformlösung dagegen 24,3 Proz. saure und 75,7 Proz. Neutralform.

Eine Übersicht über die gewonnenen Resultate gibt die folgende Tabelle. In derselben ist die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{C_s}{C_n}$ für 60° angegeben, das Verhältnis der Löslichkeiten $\frac{L_s}{L_n}$ bezieht sich, wo nichts weiter bemerkt ist, auf dieselbe Temperatur. In den Fällen, wo die Löslichkeitsbestimmung bei dieser Temperatur, beziehungs-

weise eine genügend genaue Extrapolation nicht ausführbar war, ist die Temperatur angegeben.

Die absolute Gleichgewichtskonstante G enthält den

Quotienten $\frac{C_s}{\frac{C_n}{\frac{L_s}{L_n}}}$. DC ist die Dielektrizitätskonstante; es

ist ersichtlich, daß diese Größe mit der Gleichgewichtskonstante in gar keiner Beziehung steht.

Äthylester.

Lösungsmittel	DC	$\frac{C_s}{C_n}$	$\frac{L_s}{L_n}$	G
Äther	4,6	20,7	8,4	2,4
Äthylalkohol	26	4,56	2,1 (35°)	2,3
Toluol	2,37	1,53	0,74	2,1
Benzol	2,25	1,2	0,6	2,4
Nitrobenzol	34	0,85	0,33 (46,5°)	2,6
Chloroform	5	0,32	0,19 (35°)	1,7

Methylester.

Äther	4,6	21,7	53,0	0,4
Methylalkohol . . .	35,4	2,3	7,0	0,33
Toluol	2,37	1,8	4,3	0,33
Benzol	2,25	1,02	3,2	0,32
Nitrobenzol	34	0,8	2,2 (47°)	0,36
Chloroform	5	0,32	1,1 (35°)	0,32

Die Konstanz der Werte von G ist bei dem Triazolmethylester eine sehr gute, bei dem Äthylester sind die Schwankungen erheblicher, was jedenfalls mit der größeren Löslichkeit derselben zusammenhängt. Die Abweichungen vom Gesetz der verdünnten Lösungen werden dadurch größer. Aber auch in diesem Falle genügen die Bestimmungen vollkommen, um die Gültigkeit des Gesetzes klar erkennen zu lassen.

Es ist ein günstiger Zufall, daß bei dem Methylester $G < 1$ und bei dem Äthylester $G > 1$. Es ließ sich also in vorzüglicher Weise die oben diskutierte Folgerung des van't Hoff'schen Satzes prüfen. Unter einer zur Lösung

unzureichenden Menge eines beliebigen Lösungsmittels mußte beim Methylester die Neutralform, beim Äthylester dagegen die Aciform dauernd stabil sein. Es wurden von den beiden Estern je die zwei Isomeren mit den verschiedenen Solvenzien längere Zeit in Berührung gelassen und zwar zur Beschleunigung der Umlagerung bei einer Temperatur von 60—100°. Es zeigte sich, daß alsdann bei dem Methylester seine Neutralform, beim Äthylester dagegen seine saure Form am Boden lag, gleichgültig von welchem der Isomeren man ausgegangen war und unabhängig von der Natur des Lösungsmittels. *Der van't Hoff'sche Satz bestätigte sich also in vollem Umfang.*

Es ist gewiß auffallend, daß eine so geringfügige Änderung im Molekül, wie es der Ersatz von Methyl durch Äthyl in der Estergruppe ist, die Stabilitätsverhältnisse so völlig umwälzt. Ein Blick in die Tabelle erschließt den Grund dieser Tatsache. Es zeigt sich, daß die Substitution des Alkoholradikals das Verhältnis der Isomeren im Gleichgewichtszustand $\frac{C_s}{C_n}$ nur wenig alteriert, dagegen einen starken Einfluß auf die Löslichkeiten $\frac{L_s}{L_n}$ und damit dann auch auf die absolute Gleichgewichtskonstante G ausübt.

Mit zwingender Notwendigkeit muß man den Schluß ziehen, daß auch bei Ausschluß jeden Lösungsmittels bei dem Methylester die Neutralform, beim Äthylester dagegen die saure Form allein dauernd stabil sein kann. Doch vollziehen sich in trockenem Zustand die Umlagerungen so langsam, daß bisher eine Veränderung der metastabilen Formen nicht beobachtet werden konnte.

Nachdem die Abhängigkeit des *Gleichgewichts* von der Löslichkeit der beteiligten Stoffe klargelegt ist, muß die Frage diskutiert werden, welcher Schluß sich daraus auf die Beziehung zur *Reaktionsgeschwindigkeit* und Löslichkeit ziehen läßt. Zunächst nur der, daß, da ja die Gleichgewichtskonstante gleich dem Quotienten der in-

versen Geschwindigkeitskonstanten, $K = \frac{k_B}{k_A}$, demnach die Abhängigkeit dieses *Quotienten* von der Löslichkeit gegeben ist.

$$\frac{k_B}{k_A} = \frac{L_A}{L_B} \cdot G.$$

Wie weit aber die *einzelnen* Geschwindigkeitskonstanten eine Funktion der Löslichkeit der Stoffe *A* und *B* sind, läßt sich daraus nicht ohne weiteres ersehen, da zwei Unbekannte und nur eine Gleichung vorliegen. Immerhin ist es wahrscheinlich, daß die Proportionalität der beiden Quotienten dadurch zustande kommt, daß Nenner und Zähler selbst in einfachen Beziehungen zueinander stehen. Dies vorausgesetzt, drängen sich zwei Möglichkeiten auf. Entweder die *k-Werte* sind *umgekehrt proportional der Löslichkeit der reagierenden Stoffe*:

$$k_A = \frac{h_1}{L_A} \quad \text{und} \quad k_B = \frac{h_2}{L_B},$$

wobei h_1 und h_2 Proportionalitätsfaktoren sind, welche der Bedingung genügen müssen: $\frac{h_2}{h_1} = G$.

Oder die *k-Werte* sind *proportional der Löslichkeit der entstehenden Stoffe*:

$$k_A = i_1 \cdot L_B \quad \text{und} \quad k_B = i_2 \cdot L_A,$$

wobei $\frac{i_2}{i_1} = G$.

Van't Hoff ging von der ersteren Annahme aus: v. Halban¹⁾ dagegen wies darauf hin, daß die Versuche von Walden²⁾ über die Bildungsgeschwindigkeit von Tetraäthylammoniumjodid aus Triäthylamin und Jodäthyl und seine eigenen Messungen der Zerfallsgeschwindigkeit des Triäthylsulfonbromids in verschiedenen Lösungsmitteln mehr dafür sprechen, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten proportional den Löslichkeiten der entstehenden Stoffe sind. v. Halban macht aber selbst darauf aufmerksam,

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. **67**, 129 (1909).

²⁾ Rivista di Scienza I (1907).

daß für die Beurteilung der Löslichkeit von Jodäthyl und Triäthylamin, beziehungsweise von Bromäthyl und Äthylsulfid in verschiedenen Solvenzien nur recht dürftige Anhaltspunkte vorhanden sind.

Die Umlagerung des Phenyloxytriazolcarbonsäureesters ist bisher der einzige Fall, bei welchem Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit und zugleich Löslichkeitsbestimmungen sowohl des entstehenden wie des verschwindenden Stoffes vorliegen.

Die Tabelle auf S. 131 zeigt nun mit aller Deutlichkeit, daß von einer Proportionalität der Geschwindigkeitskonstanten mit der Löslichkeit des entstehenden Stoffes, also des Neutralestere, gar keine Rede sein kann. Dagegen ist, worauf schon oben hingewiesen wurde, die Geschwindigkeit ungefähr umgekehrt proportional der Löslichkeit des sich umlagernden Aciestere. Die Werte von $h_1 = k_s \cdot L_s$ differieren voneinander nicht allzusehr.

Man muß fragen, ob eine absolute Konstanz dieser Werte von h_1 überhaupt zu erwarten ist. Das ist nicht der Fall. Man darf nämlich nicht voraussetzen, daß h_1 und h_2 gänzlich unabhängig sind von der Natur des Lösungsmittels, nur der Quotient $\frac{h_1}{h_2} = G$ muß dieser Bedingung genügen. Die h -Werte können folglich einen Faktor enthalten, der mit der Natur des Mediums variiert, aber stets für die beiden entgegengesetzten Reaktionen gleich groß ist. Da dieser Faktor demnach ohne Wirkung auf das Gleichgewicht ist, repräsentiert er den *katalytischen* Einfluß des Lösungsmittels.

Man ist somit vor die experimentelle Aufgabe gestellt, die Geschwindigkeitskonstante der entgegengesetzten Reaktion: Neutralester \rightarrow Aciester zu messen und zu prüfen, ob tatsächlich dann das Produkt dieser Konstante mit der Löslichkeit des Neutralestere $k_n \cdot L_n = h_2$ die Bedingung erfüllt, daß in allen Lösungsmitteln $\frac{h_1}{h_2}$ eine konstante Größe besitzt.

Leider waren diese Versuche nicht ausführbar, da in diesem Isomeriefall das Gleichgewicht ganz auf der Seite der Neutralform liegt.

Ich hoffte nun, daß die Isomerisation des Phenylaminotriazolcarbonsäureesters ein für diese Zwecke geeignetes Objekt sein würde, da hier die Gleichgewichtsverhältnisse bei weitem günstiger liegen. Doch erhob sich eine andere Schwierigkeit. Messungen der Umlagerungsgeschwindigkeit des Phenylaminotriazolcarbonsäureesters, die im experimentellen Teil mitgeteilt werden, ergaben nämlich das Resultat, daß die Geschwindigkeitskonstante während des Verlaufs der Umlagerung recht bedeutend ansteigt. Als Grund dieser Erscheinung wurde ermittelt, daß die Isomerisation durch Säuren sehr stark katalytisch beeinflußt wird. Da aber das Reaktionsprodukt, der Anilintriazolcarbonsäureester, den Charakter einer Säure besitzt, kommt eine autokatalytische Beschleunigung zustande, die sich der durch das Lösungsmittel allein bewirkten Geschwindigkeit überlagert. Solch komplizierte Vorgänge sind aber wenig geeignet, die Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Lösungsmittel klar hervortreten zu lassen.

Wenn somit auch diese Kontrolle einstweilen nicht ausführbar war, so kann man doch wohl schon jetzt mit hinreichender Sicherheit behaupten, daß es gelungen ist, den Einfluß des Lösungsmittels auf die Isomerisationsgeschwindigkeit in zwei Teile zu zerlegen.

Der Hauptsache nach wird die Wirkung des Mediums bestimmt durch den reziproken Wert ihres Lösungsvermögens für den reagierenden Stoff. Dieser Wert ist maßgebend für die *treibende Kraft*, welche von seiten des Lösungsmittels auf die Umlagerung ausgeübt wird. Das geht daraus hervor, daß die Löslichkeit auch den Gleichgewichtszustand regelt.

Die Gleichung:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{Konzentration}}{\text{Löslichkeit}} \cdot h$$

gewinnt sehr an Anschaulichkeit, wenn man bedenkt, daß in jedem beliebigen Solvens¹⁾ der *Partialdampfdruck* des gelösten Stoffes ebenfalls dem Quotienten $\frac{\text{Konzentration}}{\text{Löslichkeit}}$ proportional ist. Der Druck, welcher den gelösten Stoff in Dampfform aus der Lösung hinaustreibt, fällt also zusammen mit der Kraft, welche den gelösten Stoff dadurch aus der Lösung herausdrückt, daß sie ihn umlagert. *Partialdampfdruck* und *Umwandlungsdruck* laufen einander parallel.

In untergeordneter Weise übt dann das Medium noch eine weitere Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, die sich in der Verschiedenheit der einzelnen Werte von h äußert. Wenn es sich bestätigt, daß diese Wirkung katalytischer Natur ist, also für Reaktion und Gegenreaktion dieselbe Wirkung hat, dann darf man die Hoffnung hegen, daß sie von dem besonderen chemischen Vorgange überhaupt unabhängig, also eine Stoffkonstante des Lösungsmittels sein wird.²⁾ Gelingt es, diesen Faktor, den spezifischen „*chemischen Widerstand*“ des Mediums in einigen Fällen zu bestimmen, so wäre die Aufgabe gelöst, den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit rechnerisch auszuschalten.

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von *Heinrich Schneider*.)

I. Abschnitt.

Umwandlungsgeschwindigkeit und Löslichkeit des 1-Phenyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylesters.

Die Messungen der Umlagerungsgeschwindigkeit wurden in der in den vorhergehenden Abhandlungen be-

¹⁾ Der Partialdampfdruck des gelösten Stoffes ist in der gesättigten Lösung unabhängig von der Natur des Lösungsmittels gleich dem Dampfdruck des festen Stoffes bei derselben Temperatur.

²⁾ Es ist in dieser Hinsicht bemerkenswert, daß die h -Werte der Tabelle sich ziemlich deutlich in zwei Gruppen sondern, die Gruppe der Alkohole und der hydroxylfreien Lösungsmittel.

schriebenen Weise ausgeführt und zwar wenn möglich bei 10°, in einigen Lösungsmitteln bei 25°. Diese letzteren Werte wurden dann mit den früher bestimmten Temperaturkoeffizienten auf 10° umgerechnet.

Lösungsmittel Benzylalkohol
(Temperatur 25°).

<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	17,35	—
5	16,5	0,00421
20	14,0	466
42	11,15	460
61	9,0	467
90	6,45	477
122	4,6	473
180	2,35	480

Mittel: 0,0047

$$k_{25} = 0,011.$$

Daraus berechnet $k_{10} = 0,0011$ unter der Annahme, daß der Temperaturkoeffizient in Benzylalkohol derselbe ist wie in Äthylalkohol.

Lösungsmittel Ameisensäure-äthylester (Temperatur 10°).

<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	20,8	—
12	18,9	0,00353
25	16,8	373
40	14,9	365
60	12,7	360
76	11,05	362
91	10,0	350

Mittel: 0,0036

$$k_{10} = 0,00828.$$

Lösungsmittel Acetonitril.
(Temperatur 25°).

<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	21,3	—
8	14,5	0,0209
13	11,3	212
17	9,7	202
26	6,3	204
33	4,7	200
38	2,7	200

Mittel: 0,0204

$$k_{25} = 0,047.$$

Daraus berechnet $k_{25} = 0,047$.

Lösungsmittel Essigsäureäthylester (Temperatur 10°).

<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	31,4	—
5	27,65	0,0111
10	23,4	128
21	16,9	128
30	15,05	107
39	11,1	117
54	9,1	10

Mittel: 0,0116

$$k_{10} = 0,0276.$$

Lösungsmittel Nitrobenzol (Temperatur 10°).

t	Titer	0,4343 k
0	13,4	—
4	11,3	0,0185
14	7,0	203
19	5,4	206
29	4,3	18
45	1,4	218

Mittel: 0,02

 $k_{10} = 0,046.$

Lösungsmittel Äthylnitrat (Temperatur 10°).

t	Titer	0,4343 k	t	Titer	0,4343 k
0	6,4	—	0	4,5	—
5	4,8	0,0249	5	3,4	0,0248
10	3,7	236	10	2,4	24
15	3,1	212	16	1,7	245
20	2,4	220			

Mittel: 0,0244

Mittel: 0,023

Als Mittel aus den zwei Versuchen $k_{10} = 0,055.$

Löslichkeitsbestimmungen.

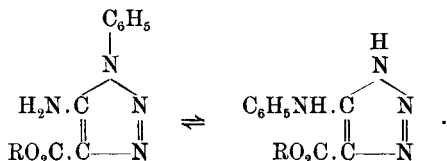
Zur Bestimmung der Löslichkeit der Neutralform (Diazomalonanilidosäureester) wurden die Lösungsmittel durch Schütteln im Thermostaten mit Substanz gesättigt und je 5 ccm des Filtrats im Vakuum verdunstet. Auf dieselbe Weise wurde auch die Löslichkeit des *Oxytriazol-carbonsäureesters* in Methyl- und Äthylalkohol bestimmt, wo wegen der kleinen Umlagerungsgeschwindigkeit kein Fehler zu befürchten ist. Viel mehr Schwierigkeiten machen die Löslichkeitsbestimmungen dieses Isomeren in anderen Solvenzien, da während der zur Sättigung und Filtration erforderlichen Zeit teilweise Umlagerung erfolgt. Es lassen sich da nur Annäherungswerte erhalten, die um so weniger genau sind, je mehr das betreffende Lösungsmittel die Isomerisation beschleunigt. Man konnte die in der Lösung befindliche Menge des

Triazols natürlich nicht durch Abdampfen bestimmen, da man die während der Sättigung entstandene Neutralform mitgewogen hätte, sondern nur durch Titration. Um möglichst rasch arbeiten zu können, wurde die Lösung in ein 50 ccm Meßkölbchen, das je 15 ccm Kaliumjodid- und Kaliumjodatlösung enthielt, unter Umschütteln hineinfltriert — die Filtration durfte höchstens eine Minute dauern — und dann aus einer Bürette mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Schließlich wurde der Inhalt des Kölbchens in einen Erlenmeyer gespült und mit Natriumthiosulfat titriert. Als günstiger Umstand erweist sich, daß der Oxytriazolester in sehr fein vertheiltem krystallinischem Zustand erhalten werden kann, so daß, wie Kontrollversuche ergaben, die Sättigung in 3 bis höchstens 5 Minuten erreicht ist.

Die Bestimmungen der Löslichkeit wurden bei 10° ausgeführt, da bei höherer Temperatur die Isomerisation allzusehr gestört hätte. Die Versuchsergebnisse finden sich auf der Tabelle S. 131 zusammengestellt, die dort angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus zwei Beobachtungen.

II. Abschnitt.

Gleichgewicht zwischen Phenylaminotriazolcarbonsäureester und Anilintriazolcarbonsäureester,



Bevor die Gleichgewichtsbestimmungen in Angriff genommen werden konnten, mußten einige Versuche über die Exaktheit der analytischen Bestimmung ausgeführt werden. Der Phenylaminotriazolcarbonsäureester reagiert vollkommen neutral und lagert sich auch in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Kalilauge bei Zimmertemperatur so träge um, daß ein Tropfen $\frac{n}{10}$ -Kalilauge unter Zusatz

von Phenolphthalein dauernde Rotfärbung verursacht. Der isomere Anilino-triazolcarbonsäureester dagegen — in der Folge kurz als saure Form oder Aciester benannt — besitzt saure Eigenschaften. Aber er ist immerhin eine so schwache Säure, daß seine Salze in wäßriger Lösung auf Phenolphthalein deutlich alkalisch reagieren.

Das *Kaliumsalz des Äthylesters* wurde in folgender Weise in reinem Zustande dargestellt. Man löste den Ester in möglichst wenig warmer Kaliumcarbonatlösung auf und kühlte die filtrierte Lösung in einer Kältemischung ab. Das auskrystallisierte Salz preßte man auf einen Tonteller ab und krystallisierte es mehrmals aus säurefreiem Essigester um, wobei man es in schönen, kleinen, farblosen Nadelchen erhielt.

0,5023 g gaben 0,1591 K_2SO_4 .

	Ber. für $C_{11}H_{11}O_2N_4K$	Gef
K	14,48	14,23

Dies Salz rötet in wäßriger Lösung Phenolphthalein deutlich, und dementsprechend gibt auch der Anilino-triazolcarbonsäureester bei der Titration in wäßriger Lösung etwas zu niedere Werte. Titriert man aber, wie man bei der Analyse der Fette verfährt, in alkoholischer Lösung unter Zusatz einer reichlicheren Menge Phenolphthalein, so fallen die Zahlen ganz scharf aus.

0,3193 g Methyl ester verbrauchten in methylalkoholischer Lösung 14,6 ccm $\frac{n}{10}$ -Kalilauge; berechnet 14,6.

0,3952 g Äthylester verbrauchten in äthylalkoholischer Lösung 16,8 ccm $\frac{n}{10}$ -Kalilauge; berechnet 17,0.

Man kann statt dessen auch einen anderen Indicator nehmen, dessen Farbenumschlag erst bei etwas stärkerer Konzentration der Hydroxylionen erfolgt. Als solcher eignet sich *Wasserblau* (Triphenylrosanilinsulfosäure). Der Farbenumschlag dieses schon wiederholt verwendeten Indicators von blau nach rosa ist in rein wäßriger oder rein alkoholischer Lösung allerdings recht undeutlich, in verdünnt alkoholischer Lösung dagegen sehr scharf. Auch auf diese Weise läßt sich der Aciester genau titrieren.

0,3659 g Äthylester in Alkohol von etwa 50 Proz. verbrauchten 15,6 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH; berechnet 15,7.

0,4447 g Methyl ester in Methylalkohol von etwa 50 Proz. verbrauchten 20,4 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH; berechnet 20,4.

Gleichgewicht im Schmelzfluß der Äthylester.

Die Substanz wurde in einem Kölbchen im Schwefelsäurebad 5 Minuten auf die Versuchstemperatur erhitzt, dann sofort in Eiswasser getaucht und die erstarrte Schmelze in Alkohol gelöst. Nach Zusatz der gleichen Menge Wasser wurde mit Wasserblau als Indicator titriert. Daß 5 Minuten zur Einstellung des Gleichgewichts hinreichen, ergibt sich daraus, daß übereinstimmende Zahlen erhalten wurden, gleichviel ob Neutral ester oder Aciester zum Versuch verwandt worden war. Die Bestimmungen wurden bei 130° , 150° und 175° angestellt. Höhere Temperaturen verboten sich wegen der am Isonitrilgeruch erkennbaren Zersetzung der Substanz. Das Gleichgewicht wird durch die Temperatur nur wenig geändert; bei höherer Temperatur nimmt die relative Menge der Neutralform etwas zu, dort liegen die Unterschiede nahezu innerhalb der Fehlergrenzen.

Versuch bei 130° . 0,4998 g Neutralform verbrauchten nach dem Schmelzen 11,3 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH.

0,5216 g Aciform verbrauchten nach dem Schmelzen 11,7 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH.

bei 150° . 0,5146 g Neutralform verbrauchten nach dem Schmelzen 11,6 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH.

0,5143 g Aciform verbrauchten nach dem Schmelzen 11,55 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH.

bei 175° . 0,4976 g Neutralform verbrauchten nach dem Schmelzen 11,0 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH.

0,5074 g Aciform verbrauchten nach dem Schmelzen 11,33 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH.

Daraus berechnet sich, daß im Gleichgewicht vorhanden sind Procente saure Form:

bei 130° :	52,96 bzw. 52,55.	Mittel 52,75;	Verhältnis $\frac{\text{Aciform}}{\text{Neutralform}}$	1,12
150°:	52,70	„ 52,38.	„ 52,54;	„ 1,11
175°:	51,78	„ 52,31.	„ 52,05;	„ 1,08

Gleichgewicht im Schmelzfluß der Methylester.

Bei der Schmelzpunktsbestimmung der isomeren Methylester beobachtet man folgende Erscheinungen: Der Neutralester schmilzt bei 173° ; der Aciester bei 154° , wird aber sofort wieder fest und schmilzt dann wieder bei 173° , lagert sich also unterhalb dieser Temperatur glatt in die saure Form um. Im Schmelzfluß bei 173° stellt sich in wenigen Augenblicken ein Gleichgewichtszustand her, in welchem 46,5 Proz. saure Form und 53,5 Proz. Neutralform vorhanden sind. Ein Gemenge der beiden Isomeren, die in diesem Verhältnis gemischt und fein zerrieben werden, schmilzt, wenn man in üblicher Weise erhitzt, scharf bei 173° . Daraus geht hervor, daß bei dieser hohen Temperatur die Isomerisation auch in festem Zustand recht rasch vor sich geht. Wenn man in ein vorgeheiztes Bad eintaucht und dabei die Temperatur des Bades variiert, so findet man, daß dies Gemenge ungefähr bei 160° schmilzt, um dann sofort wieder zu erstarren. Bei dieser Temperatur liegt also der sogenannte „natürliche Schmelzpunkt“. Eine scharfe Bestimmung desselben war jedoch wegen der zu großen Umwandlungsgeschwindigkeit der Substanz nicht möglich. Aus demselben Grunde gelang es nicht eine Schmelzpunktskurve der Isomeren aufzunehmen.

Zur Gleichgewichtsbestimmung wurden die beiden Isomeren ganz kurze Zeit zum Schmelzen erhitzt, sofort abgekühlt und, wie oben angegeben, titriert. Bei längerem Erhitzen zersetzt sich die Substanz und entwickelt Geruch nach Isonitril.

0,4256 g Neutralform verbrauchten nach dem Schmelzen
8,95 ccm $\frac{n}{10}$ -Kalilauge.

0,4346 g Aciform verbrauchten nach dem Schmelzen 9,3 ccm
 $\frac{n}{10}$ -Kalilauge.

Im Gleichgewicht sind demnach 45,9 bzw. 47,0, im Mittel also 46,5 Proz. Aciester vorhanden. Verhältnis $\frac{\text{Aciform}}{\text{Neutralform}} = 0,87$.

Gleichgewicht in Lösung.

Die Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß von beiden Isomeren je 0,3—0,5 g analytisch genau abgewogen und mit einer zur Lösung hinreichenden Menge des betreffenden Solvens (20—50 ccm) in ein Einschmelzrohr eingeschlossen bis zur Einstellung des Gleichgewichtes auf die Versuchstemperatur erhitzt wurden. Bei 150° genügten 3 Stunden, bei 100° erhitzen wir 1—2 Tage, bei 60° aber ist die erforderliche Zeit schon unbequem groß. Da wir gelegentlich einiger Messungen von Umlagerungsgeschwindigkeiten beobachtet hatten, daß die Isomerisation durch Zusatz von Säuren stark katalytisch beschleunigt wird, wurde bei den bei 60° angestellten Gleichgewichtsbestimmungen eine genau abgewogene Menge Pikrinsäure zugesetzt, deren Titer dann natürlich in Abzug zu bringen war. Einige Versuche überzeugten uns davon, daß die Pikrinsäure das Gleichgewicht nicht verschiebt.

Bei längerem Erhitzen auf 150° macht sich eine Nebenreaktion durch Auftreten eines allerdings sehr schwachen Isonitrilgeruches bemerklich, aber in so untergeordneter Weise, daß die Gleichgewichtsbestimmung dadurch nicht nennenswert beeinträchtigt wird. Bei präparativer Aufarbeitung einer 3 Stunden auf 150° erhitzten Benzollösung konnten wir nur die beiden Isomeren in vollkommen reinem Zustand isolieren, dagegen nicht die Spur eines Zersetzungsproduktes. Bei niederen Temperaturen wird der reversible Umlagerungsvorgang auch bei langer Versuchsdauer nicht durch Nebenreaktionen gestört.

Der Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht ist nicht sehr groß, im allgemeinen verschiebt er sich wie im Schmelzfluß bei steigender Temperatur etwas zugunsten der Neutralform. In Ätherlösung, wo das Gleichgewicht sehr stark auf der Seite der sauren Form liegt, äußert sich die nicht so sehr bedeutende prozentuale

Vermehrung sehr stark im Quotienten $\frac{\text{Aciform}}{\text{Neutralform}}$. Benzol macht auffallenderweise eine Ausnahme; in diesem Lösungsmittel wurde bei höherer Temperatur mehr Aciester gefunden. Ich beabsichtige, den Einfluß der Temperatur auf Gleichgewicht und Löslichkeit noch sorgfältiger zu untersuchen.

Die Erhitzung auf 150° wurde im Volhardschen Petroleumofen vorgenommen, der keine besonders exakte Temperaturkonstanz gestattet. Zudem kühlten sich die Röhren nur langsam ab, wobei möglicherweise das bei 150° eingestellte Gleichgewicht wieder ein wenig verschoben wird. Bei den Versuchen bei 100° und bei 60° wurden die Röhren aus dem siedenden Wasserbad bzw. aus dem Thermostaten heraus sofort in kaltes Wasser gestellt. Die Röhren wurden nach dem Öffnen entleert, mit Alkohol nachgespült, der Inhalt verdünnt, und mit $\frac{n}{10}$ -Kalilauge titriert. Die Versuchsergebnisse sind in umstehenden Tabellen zusammengestellt; in denselben bedeutet n die Neutralform und s das saure Isomere.

Löslichkeitsbestimmungen.

Zu den Messungen bei 25° und 35° wurde der von H. Goldschmidt¹⁾ beschriebene Apparat benutzt und in einen Thermostaten eingesetzt. Die gesättigte Lösung und der Verdampfungsrückstand derselben wurde gewogen. Bei höherer Temperatur, bei Äther auch bei 35°, war wegen der Flüchtigkeit der Lösungsmittel dies Verfahren nicht mehr anwendbar und man arbeitete nach der „synthetischen Methode“²⁾, in dem man die Temperatur bestimmte, bei der sich eine gewisse Menge Substanz in einer ebenfalls gewogenen Menge Lösungsmittel eben auflöst. Substanz und Lösungsmittel (5—15 g) wurden in ein kleines Präparatenglas eingeschmolzen; man befestigte dies an einer Holzscheibe, die durch eine

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. **17**, 153 (1895).

²⁾ Kuriloff, *Ebenda* **23**, 547 (1897).

Gleichgewicht in Lösungen des Äthylesters.

Lösungs- mittel	Temp.	Ausgangs- material	Proz. Aciform		Aciform
			Gefunden	Mittel	Neutralform
Äther	60°	n	95,3	95,4	20,7
		s	95,5		
	100	n	94,3	93,5	14,4
		s	92,7		
	150	n	91,2	92,7	12,7
		n	92,8		
s		92,7			
		s	94,7		
Äthyl- alkohol	60	n	82,4	82	4,56
		s	81,6		
	100	n	77,3	77,2	3,39
		s	77,1		
	150	n	76,3	76,7	3,29
		n	77,1		
s		77,1			
Toluol	60	n	59,8	60,5	1,53
		s	61,2		
	100	n	58,1	58,6	1,42
		s	59,1		
Benzol	60	n	54,7	54,5	1,2
		s	54,2		
	100	n	55,4	56	1,27
		s	56,7		
	150	n	56,2	57,2	1,34
		n	58,2		
s		58,2			
Nitro- benzol	60	n	45,5	46	0,85
		s	46,4		
Chloro- form	60	n	24	24,4	0,32
		s	24,8		

Turbine in Rotation versetzt wird und in ein mit Wasser gefülltes Becherglas eintaucht. Man steigert die Tem-

Gleichgewicht in Lösungen des Methylesters.

Lösungs- mittel	Temp.	Ausgangs- material	Proz. Aciform		Aciform
			Gefunden	Mittel	Neutralform
Äther	60°	<i>n</i>	95,4	95,6	21,7
		<i>s</i>	95,9		
	100	<i>n</i>	92,6	92	11,5
		<i>s</i>	91,3		
Methyl- alkohol	60	<i>n</i>	69,7	69,8	2,3
		<i>s</i>	69,9		
	100	<i>n</i>	67,2	66,9	2,02
		<i>s</i>	66,6		
Toluol	60	<i>n</i>	59,6	58,5	1,4
		<i>n</i>	58,7		
		<i>s</i>	57,4		
	100	<i>n</i>	57,6	57,8	1,37
<i>s</i>		58,1			
Benzol	60	<i>n</i>	50,3	50,5	1,02
		<i>s</i>	50,8		
	100	<i>n</i>	55,2	54,9	1,2
		<i>s</i>	54,6		
Nitro- benzol	60	<i>n</i>	44,5	44,5	0,8
		<i>s</i>	44,5		
	100	<i>n</i>	44,1	44,4	0,8
		<i>s</i>	44,9		
Chloro- form	60	<i>n</i>	24,5	24,3	0,32
		<i>s</i>	24		

peratur des Wasserbades sehr langsam und liest ab, wenn die Substanz eben in Lösung gegangen ist. Als dann veranlaßt man durch Abkühlung die Krystallisation der Substanz und wiederholt den Versuch. Die Differenzen waren bei mehreren Versuchen nie größer als 1°. In der umstehenden Tabelle sind die Mittelwerte angegeben. Dadurch, daß man die Röhren möglichst weit mit Flüssig-

Löslichkeit des Äthylesters.

Lösungsmittel	Neutralform			Aciform		
	Temperatur	Löslichkeit g in 100 g	Löslichkeit bei 60° extra- poliert	Temperatur	Löslichkeit g in 100 g	Löslichkeit bei 60° extra- poliert
Äther . .	20°	0,49	1,25	20°	5,00	10,5
	55,5°	1,126		53°	8,68	
Äthylalkohol	20°	2,34		20°	7,1	
	35°	4,53		35°	9,35	
	56,5°	13,6 ¹⁾		50,5°	13,7	
Toluol . .	20°	0,41	2,3	20°	0,38	1,7
	35°	0,95		35°	0,66	
	58°	2,08		58°	1,41	
Benzol . .	20°	0,82	5,2	20°	0,82	2,6
	35°	1,67		35°	1,01	
	59°	4,9		52°	1,96	
Nitrobenzol	28°	7,89		40,5°	3,38	4,9 bei
	46,5°	14,9		49°	5,44	46,5°
Chloroform	20°	13,75		20°	2,08	
	35°	20,16		35°	3,88	

keit anfüllt, vermeidet man den Fehler, daß sich bei der Lösungstemperatur eine wägbare Menge des Lösungsmittels im Dampfraum befindet. Bei den Löslichkeitsbestimmungen bei höherer Temperatur konnten durch beginnende Isomerisation Fehler verursacht werden; es wurden deshalb die Proben stets geprüft und Versuche, bei denen nennenswerte Umlagerung stattgefunden hatte, nach Möglichkeit ausgeschaltet.

Um Gleichgewicht und Löslichkeit miteinander in Beziehung setzen zu können, brauchte man den Quotienten $\frac{\text{Löslichkeit des sauren Esters}}{\text{Löslichkeit des Neutralesters}}$, in der Tabelle als

¹⁾ Ein kleiner Bruchteil ist umgelagert.

Löslichkeit des Methylesters.

Lösungsmittel	Neutralform			Aciform		
	Temperatur	Löslichkeit g in 100 g	Löslichkeit bei 60° extra- poliert	Temperatur	Löslichkeit g in 100 g	Löslichkeit bei 60° extra- poliert
Äther . .	20°	0,04		20°	2,73	
	74°	0,165	0,11	56°	5,32	5,8
				69°	7,4	
Methyl- alkohol .	20°	0,482		20°	4,16	
	35°	0,893	2,2	35°	7,22	7
	51°	1,6		56,5°	13,13	
Toluol . .	20°	0,04		20°	0,129	
	35°	0,065	0,18	35°	0,241	0,76
	68°	0,231		59,5°	0,755	
	69°	0,123				
Benzol . .	20°	0,061		20°	0,208	
	35°	0,118		35°	0,339	
	60°	0,29	0,29	43,5°	0,42	0,92
	65°	0,34		53,5°	0,687	
			58,5°	0,91		
Nitrobenzol	15°	0,452		15°	1,07	
	47°	1,27		47°	2,8	
	52°	1,47				
Chloroform	20°	0,65		20°	0,53	
	35°	0,96		35°	0,91	

L_s bezeichnet. Es zeigte sich, daß dieser Quotient von der Temperatur abhängig war, da die Löslichkeit der sauren Form stärker mit der Temperatur ansteigt, als die des Neutralesters. Da nun die Gleichgewichte bei 60° bestimmt waren, mußte man die Löslichkeiten bei eben dieser Temperatur kennen. Für die Mehrzahl der Lösungsmittel konnte dieselbe aus dem vorhandenen Zahlenmaterial durch graphische Extrapolation abgeleitet werden,

in anderen Fällen war dies jedoch nicht möglich. Beispielsweise wird die Löslichkeit des Äthylesters in Äthylalkohol bei höherer Temperatur sehr groß; zudem sind die bei 50,5 und 56,5° angestellten Löslichkeitsbestimmungen wegen teilweiser Isomerisation der Substanzen etwas unsicher, eine Extrapolation würde hier also zu Zahlen von recht problematischer Zuverlässigkeit führen; und ähnlich ist die Sachlage bei den Löslichkeiten in Nitrobenzol und Chloroform. In diesen Fällen mußte man sich mit dem Verhältnis der Löslichkeiten bei niederer Temperatur begnügen. Der dadurch bedingte Fehler ist jedoch keineswegs so groß, daß er die bestehende Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Löslichkeit verschleierte. Eine vollkommen scharfe Proportionalität war ja nicht zu erwarten, da das Gesetz nur für verdünnte Lösungen exakte Gültigkeit besitzen kann. In Anbetracht der recht großen Löslichkeit ist die Konstanz der erhaltenen Zahlen durchaus befriedigend. Bei dem Methylester, der in allen Lösungsmitteln schwerer löslich ist als der Äthylester, kommt entsprechend die quantitative Übereinstimmung noch schärfer zum Ausdruck.

Stabilität der beiden Isomeren.

Wie im theoretischen Teil auseinandergesetzt wurde, kann die Neutralform des Äthylesters nicht dauernd als Bodenkörper unter einer gesättigten im Gleichgewichtszustand befindlichen Lösung der Isomeren existieren, da $\frac{L_s}{L_n} < \frac{C_s}{C_n}$, sondern muß sich umlagern, bis schließlich nur noch die Aciform dieses Esters am Boden liegt. Umgekehrt muß sich beim Methylester, bei welchem $\frac{L_s}{L_n} > \frac{C_s}{C_n}$ unter denselben Bedingungen die saure Form vollständig in das neutrale Isomere umwandeln. Und zwar muß es dabei vollständig gleichgültig sein, welches Lösungsmittel angewandt wird. Bei Zimmertemperatur spielen sich freilich diese Umlagerungsprozesse so außer-

ordentlich langsam ab, daß sie sich der Beobachtung entziehen, wenn man nicht die Versuchsdauer über Jahre hinaus ausdehnen will. Bei einer Temperatur von 60 bis 100° jedoch ließ sich die Richtigkeit dieses Schlusses leicht erweisen.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt. Je 1—2 g der beiden Isomeren wurden mit einer Menge der verschiedenen Solvenzien, die zur Lösung bei weitem nicht ausreichte — je nach der Löslichkeit wurden 1—4 g Solvens verwandt —, im zugeschmolzenen Rohr 4—8 Tage in Thermostaten auf 60°, in einigen Fällen auf 100°, erwärmt.¹⁾ Man konnte den Vorgang an der Veränderung der Krystallform beobachten. Wenn die am Boden liegenden Krystalle völlig einheitlich erschienen, wurde das Röhrchen noch warm geöffnet und der Inhalt sofort abgesaugt oder auf Ton gestrichen. Ohne nachzuwaschen, wurde die Substanz durch ihr Verhalten gegen Sodalösung, in dem sich ja nur das eine Isomere löst, geprüft und der Schmelzpunkt bestimmt. Die Versuchsergebnisse bestätigten die Erwartung. Bei Verwendung des Äthylesters resultiert die Aciform, beim Methylester die Neutralform, gleichviel von welchem Isomeren man ausgegangen war. Die ausgeschiedenen Krystalle waren nahezu völlig rein und enthielten nur Spuren des Isomeren, die durch Verdunsten von etwas Lösungsmittel hereingekommen waren. Es wurden zu diesen Versuchen die 6 Lösungsmittel verwandt, die auch zu den Gleichgewichts- und Löslichkeitsbestimmungen gedient hatten. In einem Fall, als nämlich die Neutralform des Äthylesters mit Äther auf 60° erwärmt wurde, war auffallenderweise nach 4 Tagen noch alles Ausgangsmaterial unverändert. Als dann aber die ersten Krystalle des Isomeren erschienen, war in weiteren 2 Tagen die Umwandlung vollständig. Zweifellos war

¹⁾ Man muß natürlich mit der Temperatur unter dem Schmelzpunkt der niedrigst schmelzenden Form bleiben.

eine Übersättigungserscheinung die Ursache der Verzögerung gewesen.

Die von den Krystallen abgesaugte Lösung enthielt natürlich stets die beiden Isomeren, und zwar, wie in einem Fall durch Titration festgestellt wurde, in dem schon bekannten Verhältnis der Gleichgewichtskonzentration.

Messungen der Umlagerungsgeschwindigkeit der Neutralform des Äthylesters.

Lösungsmittel Alkohol, Temp. 60°.

3,0020 g Substanz in 200 ccm Alkohol. Zur Titration je 20 ccm. Ohne Katalysator. Zur Titration $\frac{1}{8,636}$ n-Kalilauge. Zur Berechnung diene die Formel für umkehrbare monomolekulare Reaktionen:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \log \frac{\xi - x_1}{\xi - x_2}$$

Dabei bedeutet x die umgewandelte Menge Neutral-ester, also den jeweiligen Titer; ξ den Wert von x im Gleichgewichtszustand, der sich auf Grund der früher bestimmten Gleichgewichtskonstante zu 9,25 berechnet.

t	Titer	$k_1 + k_2$
0	0	
61	0,1	0,000077
139	0,6	0,00021
239	2,1	47
326	3,4	61
401	4,5	72
429	5,2	78

Der Wert von $k_1 + k_2$ nimmt also ständig zu und steigt während der Versuchsdauer auf das Zehnfache des Anfangswertes, was vermuten ließ, daß die Umlagerung durch den entstehenden sauren Ester katalytisch beschleunigt wird. Dieser Schluß wurde durch folgenden Versuch bestätigt, bei welchem durch Zusatz einer reichlichen Menge Pikrinsäure die Katalysatorwirkung des

viel schwächer sauren Aciesters in den Hintergrund gedrängt wird. Die Konstanz von $k_1 + k_2$ ist dann eine sehr gute.

Lösungsmittel Alkohol, Temp. 60°.

3,0044 g Neutralform + 3,2650 g Pikrinsäure in 200 ccm Alkohol. Zur Titration je 20 ccm. Für ξ berechnet 9,25. Der Titer der Pikrinsäure ist in Abrechnung gebracht. Kalilauge wie beim ersten Versuch.

t	Titer	$k_1 + k_2$
0	1,3	
70	2,5	0,0011
133	3,65	11
174	4,35	12
267	5,65	12
368	6,45	12

Lösungsmittel Benzol, Temp. 100°.

1,6262 g Neutralform in 250 ccm Benzol. Zur Titration je 30 ccm in zugeschmolzenem Röhrchen. Ohne Katalysator. Kalilauge $\frac{1}{11,14}$ normal. Für ξ berechnet 4,2.

t	Titer	$k_1 + k_2$
0	0,2	
18	0,5	0,002
35	0,8	0,002
62	2,5	0,006
87	3,6	0,009
110	4,1	0,013

Lösungsmittel Benzol, Temp. 100°.

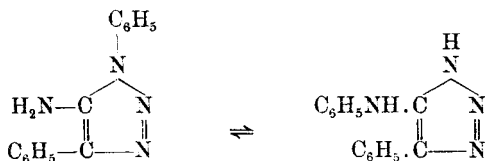
0,5490 g Neutralform in 100 ccm Benzol. Von diesen wurden 40 ccm ohne Zusatz, 40 ccm mit Zusatz von 0,2034 g Pikrinsäure in je ein Rohr eingeschmolzen, gleichzeitig in ein kochendes Wasserbad gelegt, nach 21 Minuten herausgenommen, mit Eis gekühlt und titriert. Die erste Röhre verbrauchte 0,7 ccm KOH, die zweite

nach Abzug des Pikrinsäuretiters 4,7 ccm KOH. Für das Gleichgewicht berechnet sich 4,7 ccm. Die Pikrinsäure hat also die Umlagerung so beschleunigt, daß der Gleichgewichtszustand erreicht war.

Ähnliche Versuche wurden noch in alkoholischer und Nitrobenzollösung angestellt, als Katalysator wurde auch Trichloressigsäure verwandt, und beobachtet, daß dieselbe ebenso wie Pikrinsäure die Umlagerungsgeschwindigkeit sehr stark vergrößert.

III. Abschnitt.

Gleichgewicht zwischen Diphenylaminotriazol und Anilinophenyltriazol.¹⁾



Anilinophenyltriazol ist eine zu schwache Säure, als daß sie sich — auch mit Anwendung von Wasserblau als Indicator — auch nur mit einiger Schärfe titrieren ließe. Zur Ausführung der Gleichgewichtsbestimmungen schüttelte man die Lösungen mit verdünnter — annähernd normaler — Kalilauge aus und brachte die Neutralform nach Verdunstung des Lösungsmittels zur Wägung. In der alkoholischen Lösung wurde das Gleichgewicht in der Weise ermittelt, daß man erst den Alkohol bei Zimmertemperatur verdunstete, dann den Rückstand in Äther aufnahm und diese Lösung mit Kalilauge ausschüttelte. Kontrollversuche ergaben, daß sich während des Verdunstens des Alkohols der Gleichgewichtszustand nicht verschiebt.

Das Gleichgewicht stellt sich nur sehr träge ein. Trotzdem wir die Isomeren 6—7 Tage mit dem Lösungsmittel auf 100° erhitzten, war der Gleichgewichtszustand noch nicht völlig erreicht.

¹⁾ Vgl. diese Annalen 364, 218 (1909).

Lösungs- mittel je 50 ccm	Angewandte Menge	Gefunden Neutralform	Proz. Neutralform	Aciform
				Neutralform (Mittelwert)
Äther	0,5172 s	0,0090	1,7	58,6
Alkohol {	0,5065 n	0,0253	5	24
	0,5004 s	0,0154	3	
Benzol {	0,5194 n	0,0559	10,8	9,8
	0,4793 s	0,0409	8,6	

Das Gleichgewicht ist also in allen Fällen sehr stark zugunsten der sauren Form verschoben. Wenn das van't Hoff'sche Gesetz, das die Beziehung zwischen Gleichgewicht und Löslichkeit regelt, auch in diesem Falle Gültigkeit besitzt, muß das Verhältnis

$\frac{\text{Löslichkeit der Aciform}}{\text{Löslichkeit der Neutralform}}$ bei Äther den größten, bei Benzol den kleinsten Wert haben. Da die Gleichgewichtsbestimmungen keinen Anspruch auf besondere Genauigkeit machen können, begnügten wir uns damit, die Löslichkeiten durch Reagensglasversuche zu schätzen. Das Resultat war das erwartete; es ergab sich folgendes:

Äther: saure Form sehr leicht löslich, Neutralform schwer löslich
 Alkohol: „ „ „ „ „ „ leicht „
 Benzol: beide Isomere annähernd gleich schwer löslich.