V. Über intramolekulare Umlagerungen;

von *Otto Dimroth*.

[6. Abhandlung.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf Gleichgewicht und Reaktionsgeschwindigkeit.]

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung und Ergänzung meiner früheren Mitteilung.¹⁾ Diese enthielt die experimentelle Begründung des Satzes, daß die *Gleichgewichtsverschiebung*, welche ein chemisches System unter dem Einfluß des *Mediums* erleidet, nicht, wie man früher glaubte, aus irgend einer physikalischen Konstante des Lösungsmittels — z. B. der Dielektrizitätskonstante — ableitbar ist, sondern in zahlenmäßiger Beziehung zu der *Löslichkeit* der reagierenden Moleküle steht. Die Löslichkeit eines Stoffes aber kann nicht einseitig von irgend einer physikalischen Konstante des Lösungsmittels allein abhängen, sondern beruht auf einer *Wechselwirkung* zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel.

Um die Beziehung zwischen Gleichgewicht und Löslichkeit experimentell festzustellen, wurde ein möglichst einfacher chemischer Vorgang, also eine *monomolekulare Reaktion* studiert.

Die Abhängigkeit des Gleichgewichtes von der Löslichkeit wird dann durch die Gleichung ausgedrückt:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{L_A}{L_B} \cdot G,$$

wobei C_A und C_B die Konzentrationen im Gleichgewicht, L_A und L_B die Löslichkeiten der Stoffe *A* und *B* ausdrücken, während G eine Konstante bedeutet, die von der Natur des Lösungsmittels nicht beeinflusst wird.

Ich wählte damals zur Untersuchung die intramolekulare Umlagerung des *Methyl- und Äthylesters* der *1-Phenyl-5-amino-triazol-4-carbonsäure*,

¹⁾ Diese Annalen **377**, 127 (1910).

und es ergab sich in beiden Fällen gute Übereinstimmung mit der Theorie.

Da es wünschenswert schien, die Gültigkeit derselben noch an einigen weiteren Beispielen zu zeigen, haben wir zunächst die Isomerisation eines anderen Paares von Strukturisomeren, die sich glatt ineinander umlagern, untersucht, nämlich des schon früher beschriebenen *1-Methyl-5-oxytiazol-4-carbonsäuremethylesters* I und des *Diazomalonester-methylamids* II¹⁾:

In einer Reihe von Lösungsmitteln wurde die Lage des Gleichgewichtes und die Löslichkeiten bestimmt. Das Gleichgewicht wird durch die Natur des Lösungsmittels sehr stark verschoben und so eignet sich dieser Fall recht gut zur Demonstration der Beziehungen zwischen Gleichgewicht und Löslichkeit.

Die folgende Tabelle gibt Aufschluß über die erhaltenen Resultate. Es mag hier auf den im experimentellen Teil näher erörterten Umstand hingewiesen werden, daß aus praktischen Gründen die bei höherer Temperatur beobachteten Gleichgewichtskonstanten auf 18° herunter

¹⁾ O. Dimroth und F. Hess, diese Annalen **364**, 222 (1909). Bei der Isomerie *Phenyl-oxytiazolcarbonsäureester* $\rightleftharpoons$ *Diazomalonesteranilid* liegt, wie früher mitgeteilt wurde, das Gleichgewicht zu sehr auf der Seite der Neutralform, so daß sie sich zu dem gewünschten Zwecke nicht gut eignet.

extrapoliert werden mußten, was notwendigerweise gewisse Fehler bedingt; und daß eine weitere Ungenauigkeit durch die enorm große Löslichkeit der Neutralform hereingebracht wird. Die Abweichungen der Konstanten G sind nicht größer als es nach diesen nicht zu vermeidenden Schwierigkeiten erwartet werden mußte.

Methyloxytriazolcarbonsäureester $\rightleftharpoons$ *Diazomalonestermethylamid*. Temp. 18°.

Lösungsmittel	$\frac{C_n}{C_s}$	$\frac{L_n}{L_s}$	$G = \frac{C_n}{C_s} \cdot \frac{L_s}{L_n}$
Methylalkohol . .	$\frac{76,6}{23,4} = 3,27$	$\frac{49,6}{7,88} = 6,29$	0,52
Benzylalkohol . .	$\frac{89,6}{10,4} = 8,62$	$\frac{50,64}{3,28} = 15,28$	0,65
Aceton	$\frac{93,4}{6,6} = 14,15$	$\frac{45,7}{2,195} = 20,82$	0,68
Essigsäureäthylester	$\frac{98,1}{1,9} = 51,63$	$\frac{26,23}{0,31} = 84,61$	0,61
Äthylnitrat . . .	$\frac{98,9}{1,1} = 89,91$	$\frac{33,24}{0,194} = 171,3$	0,53
Nitrobenzol . . .	$\frac{99}{1} = 99$	$\frac{35,8}{0,227} = 157,7$	0,63

Nun stehen heute im Vordergrund des Interesses die Gleichgewichte von *Desmotropen* und es war deshalb erwünscht, auch einen Fall von *Keto-Enol-Desmotropie* zu untersuchen. Wir wählten zu diesem Zwecke die von Forster¹⁾ beschriebene *Keto-* und *Enolform* des *Benzoylcampfers*

und zwar deshalb, weil diese beiden Isomeren leicht rein und krystallisiert darzustellen sind und sich nicht allzu schnell ineinander umlagern²⁾; insbesondere aber,

¹⁾ Journ. chem. Soc. 79, 987 (1901); 81, 160 (1902); 83, 98 (1903).

²⁾ Was natürlich sehr wichtig ist, wenn man Löslichkeitsbestimmungen der Isomeren auszuführen wünscht.

weil sie optisch aktiv sind und, wie schon Forster gezeigt hat, auf polarimetrischem Wege Gleichgewichtsbestimmungen ausgeführt werden können. Während diese Untersuchung eben begonnen wurde, fand K. H. Meyer¹⁾ die so überraschend einfache und schöne Methode, Enole neben Ketoformen durch Titration mit Brom quantitativ zu bestimmen und wir haben nicht gezögert, von dieser weit bequemerem Bestimmungsart Gebrauch zu machen.

Die Resultate der Gleichgewichts- und Löslichkeitsbestimmungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Enol $\rightleftharpoons$ *Keto des Benzoylcampfers bei 0°.*

Lösungsmittel	$\frac{C_e}{C_k}$	$\frac{L_e}{L_k}$	$G = \frac{C_e}{C_k} \cdot \frac{L_k}{L_e}$
Äther	$\frac{87,2}{12,8} = 6,81$	$\frac{12,86}{2,012} = 6,39$	1,06
Essigsäureäthylester	$\frac{66,5}{33,5} = 1,98$	$\frac{12,79}{7,05} = 1,81$	1,09
Äthylalkohol . . .	$\frac{62,6}{37,4} = 1,67$	$\frac{2,06}{1,31} = 1,57$	1,06
Methylalkohol . .	$\frac{46,5}{53,5} = 0,869$	$\frac{1,49}{1,99} = 0,748$	1,15
Aceton	$\frac{46,0}{54,0} = 0,852$	$\frac{11,69}{14,53} = 0,80$	1,06

Die Differenzen in den Werten von G sind nicht größer als es die Versuchsfehler²⁾ erwarten lassen. Damit ist die Gültigkeit des Löslichkeit-Gleichgewichtsgesetzes auch für die Keto-Enol-Desmotropie exakt nachgewiesen und es würde keine Bedeutung haben, diese Untersuchung durch andere Beispiele in die Breite zu ziehen. Insbesondere, da ja inzwischen K. H. Meyer schon eine recht interessante Anwendung dieses Gesetzes gemacht hat, indem er beim Acetessigester umgekehrt von den Gleichgewichten Schlüsse auf die Löslichkeiten der Enol-

¹⁾ Diese Annalen **380**, 227 (1911). Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2718 (1911).

²⁾ Die in diesem Falle hauptsächlich in den Löslichkeitsbestimmungen liegen.

und Ketoform dieses Esters zog und dadurch zur Isolierung dieses Isomeren geführt wurde.¹⁾

Bei der großen Bedeutung, welche die *Löslichkeit* für Fragen des chemischen Gleichgewichtes und der Reaktionsgeschwindigkeit nunmehr erlangt hat, gewinnt das Problem, *Beziehungen zwischen Löslichkeit und Konstitution* organischer Stoffe zu ermitteln, sehr an Bedeutung.

Daß solche Beziehungen bestehen, kann ja nicht zweifelhaft sein und ergibt sich unmittelbar aus der Praxis des Laboratoriums; denn wer oft organische Stoffe umzukrystallisieren hat, greift, wenn er einigermaßen die Konstitution derselben kennt, ohne weiteres zum richtigen Lösungsmittel. Aber an systematischen Forschungen fehlt es durchaus und in der Formulierung allgemeiner Regeln ist man kaum über den alten, sehr unpräzisen Satz hinausgekommen: *similia similibus solvuntur*.

Es scheint mir nun, als ob sich aus einer kürzlich veröffentlichten Arbeit von K. H. Meyer²⁾ eine nicht uninteressante Schlußfolgerung ziehen läßt, welche dieses Problem berührt.

K. H. Meyer untersuchte den Einfluß der Konstitution, d. h. also den Einfluß substituierender Gruppen R_1 , R_2 und R_3 auf die Lage des Gleichgewichtes zwischen Ketonen $R_1 \cdot CO \cdot CH \begin{smallmatrix} R_2 \\ \diagup \\ R_3 \end{smallmatrix}$ und den zugehörigen Enolen.

Es ist einleuchtend, daß man, um einen solchen Vergleich durchzuführen, eigentlich das Gleichgewicht der Desmotropen im Dampfzustande untersuchen müßte, da ja in Lösung die Lage des Gleichgewichtes durch die Löslichkeiten der verschiedenen Enole und Ketone mitbestimmt wird, über die man von vornherein nichts aussagen kann. Experimentell ist aber eine Untersuchung des Gleichgewichts im Dampf nicht durchführbar, da wir keine Methode besitzen. K. H. Meyer bestimmte deshalb

¹⁾ Diese Annalen 380, 229 (1911).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2343 (1912).

die Gleichgewichtskonstanten mehrerer Desmotropen — Acetessigester, Benzoylessigester, Acetylaceton — in einer Reihe von Solvenzien und verglich die Resultate miteinander. Dabei kam er zu einem bemerkenswerten Resultat, das ich in der folgenden Tabelle darstellen will, die nichts anderes ist als eine Umformung und Abkürzung der von K. H. Meyer mitgeteilten Zusammenstellung.

Bezeichnet man das Verhältnis $\frac{\text{Konzentration Enol}}{\text{Konzentration Keto}}$ im Gleichgewicht von Acetessigester in irgend einem Lösungsmittel I mit a , in einem anderen Lösungsmittel II mit $n a$, in einem dritten mit $m a$, und ferner dieses Verhältnis bei dem Benzoylessigester im Lösungsmittel I mit b , bei dem Acetylaceton mit c , so ergab sich aus den Versuchen, daß $\frac{\text{Konzentration Enol}}{\text{Konzentration Keto}}$ für Benzoylessigester im Solvens II $= n \cdot b$, im Solvens III $= m \cdot b$ war usf.

	$\frac{\text{Konzentration Enol}}{\text{Konzentration Keto}}$ von		
Lösungsmittel	Acetessigester	Benzoylessigester	Acetylaceton
I	a	b	c
II	$n \cdot a$	$n \cdot b$	$n \cdot c$
III	$m \cdot a$	$m \cdot b$	$m \cdot c$

Ich möchte gleich dazu bemerken, daß diese Beziehung keineswegs quantitativ genau stimmte, daß sie aber die vorliegenden Verhältnisse der Größenordnung nach richtig wiedergibt.

Das besagt also: Bestimmt man die Gleichgewichtskonstante beliebiger Keto-Enele mit variierenden Gruppen R_1 , R_2 , R_3 in zwei verschiedenen Lösungsmitteln I und II, so ergibt sich eine einfache Proportionalität:

$$\frac{\text{Konzentration Enol}}{\text{Konzentration Keto}} \text{ in II} = n \cdot \frac{\text{Konzentration Enol}}{\text{Konzentration Keto}} \text{ in I}$$

n ist dabei abhängig vom Lösungsmittel, aber unabhängig von den Gruppen R_1 , R_2 und R_3 .¹⁾

¹⁾ Durch Zufall haben wir zu der Gleichgewichtsbestimmung beim Benzoylcampher meist andere Lösungsmittel benutzt als K. H. Meyer. Nur Methyl- und Äthylalkohol sind beiden Unter-

Praktisch ergibt sich daraus der Schluß, von dem dann K. H. Meyer auch Gebrauch machte, daß es sehr wohl möglich ist, aus Gleichgewichtsbestimmungen in Lösung etwas über den Einfluß der Konstitution auf das Gleichgewicht auszusagen, da man ja nun von einem Lösungsmittel auf das andere umrechnen kann.

Eine andere Frage ist, wie dieses merkwürdige, empirisch gefundene Resultat zu verstehen ist. Da

$$\frac{\text{Konzentration Enol}}{\text{Konzentration Keto}} = \frac{\text{Löslichkeit Enol}}{\text{Löslichkeit Keto}} \cdot G,$$

so folgt, da G für beliebige Lösungsmittel dieselbe Größe hat, daß

$$\frac{\text{Löslichkeit Enol}}{\text{Löslichkeit Keto}} \text{ in II} = n \cdot \frac{\text{Löslichkeit Enol}}{\text{Löslichkeit Keto}} \text{ in I},$$

wobei natürlich wieder n für beliebige Keto-Enole den gleichen Wert behält.

Der Sinn dieser Beziehung wird klar, wenn man berücksichtigt, daß bei solchen Isomeren, die einander im chemischen Verhalten sehr nahe stehen, häufig das Verhältnis ihrer Löslichkeiten vom Lösungsmittel nahezu unabhängig ist.¹⁾ So ist beispielsweise p-Nitranilin in allen Lösungsmitteln etwa 1,3 mal schwerer löslich als m-Nitranilin.

Bei Isomeren aber von so ausgeprägt verschiedenem chemischen Charakter, wie es die Enole und Ketone sind, spielt das Lösungsmittel keine so indifferente Rolle, da variiert vielmehr das Verhältnis $\frac{\text{Löslichkeit Enol}}{\text{Löslichkeit Keto}}$ stark mit dem Lösungsmittel²⁾, was jedenfalls bedingt

suchungsreihen gemeinsam. Meyer fand bei seinen Desmotropen $\frac{C_{\text{Enol}}}{C_{\text{Keto}}}$ in Äthylalkohol = $2 \cdot \frac{C_{\text{Enol}}}{C_{\text{Keto}}}$ in Methylalkohol. Wir fanden für Benzoylcampher (vgl. die Tabelle) fast denselben Wert, nämlich 1,92. Die Übereinstimmung ist um so bemerkenswerter, da die substituierenden Gruppen sehr verschieden sind.

¹⁾ Carnelley und Thomson, Journ. chem. Soc. 53, 782 (1888).

²⁾ Vergleiche die Tabelle vom Enol- und Ketobenzoylcampher.

ist durch die verschiedene „Affinität“, welche die Enol- und Ketogruppe zu den einzelnen Lösungsmitteln haben.

Wenn nun dieser Quotient zwar für jedes Lösungsmittel einen anderen Wert annimmt, aber unabhängig davon ist, ob man die Enol- und Ketoform des Acetessigesters oder Benzoylessigesters usw. nimmt, so läßt sich das, wie mir scheint, nur in der Weise deuten, daß die Löslichkeit eine *konstitutive Eigenschaft* in dem Sinne ist, daß sich die Löslichkeit einer organischen Substanz in *Faktoren* zerlegen läßt, von denen jeder einer Atomgruppe zukommt, aus denen sich das Molekül zusammensetzt.

Es bedarf natürlich einer eingehenden experimentellen Untersuchung, ob dieser Schluß auch richtig ist und dabei ist gewiß nichts anderes zu erwarten als ein *Annäherungsgesetz*.¹⁾ Aber dies würde ja schon einen großen Fortschritt bedeuten und das Problem der Beziehung zwischen Löslichkeit und Konstitution gewinnt sicherlich sehr an Interesse, wenn von vornherein Anhaltspunkte vorliegen, welcher Art *im wesentlichen* diese Beziehungen sein werden.

Die Richtigkeit dieser Überlegungen vorausgesetzt, sei darauf hingewiesen, daß die physikalischen Konstanten organischer Stoffe, soweit sie konstitutiven Charakter aufweisen, ganz anderen Gesetzen gehorchen. Molekularvolum, Molekularrefraktion usw. setzen sich *additiv* zusammen aus einzelnen Gliedern, welche den verschiedenen Gruppen des Moleküls zukommen. Wenn die Löslichkeit das *Produkt* solcher Einzelglieder ist, so erinnert dies mehr an chemische Verwandtschaften, etwa an v. Baeyers Potenzengesetz²⁾, welches besagt, daß die Basizität substituierter Triphenylcarbinole als Produkt der Wirkung positiverer Atomgruppen erscheint. Die Entscheidung der Frage, ob man *Lösung* zu den physikalischen oder chemischen Vorgängen zählen soll,

¹⁾ Schon deshalb, weil die Temperatur, bei welcher man die Löslichkeiten vergleicht, eine nicht unerhebliche Rolle spielen wird.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3013 (1902).

wird doch schließlich nur in der Weise möglich sein, daß man die zugrunde liegenden Gesetze kennen lernt und das sind eben die Beziehungen zwischen Löslichkeit und Konstitution.

Über den Zusammenhang von Reaktionsgeschwindigkeit und Löslichkeit.

Während die Beziehungen zwischen *Gleichgewicht* und *Löslichkeit* sowohl theoretisch wie experimentell als einwandfrei klargestellt gelten können, ist die Sachlage schwieriger, wenn es sich darum handelt, die Abhängigkeit der *Reaktionsgeschwindigkeit* von der Löslichkeit zu ermitteln. Daß eine solche Abhängigkeit notwendig existieren muß, kann nicht zweifelhaft sein, da ja die Gleichgewichtskonstante nichts ist als der Quotient zweier Reaktionsgeschwindigkeiten. Über die Art der Abhängigkeit aber existieren, wie in der vorigen Abhandlung dargelegt wurde, zweierlei Meinungen. Die eine geht dahin, daß die Geschwindigkeitskonstanten *proportional der Löslichkeit der entstehenden Stoffe* seien, die andere nimmt an, sie seien *umgekehrt proportional der Löslichkeit der verschwindenden Stoffe*. Da beide Ansichten vom Standpunkt der Theorie aus möglich sind, muß wohl das Experiment die Entscheidung geben.

Aber die experimentellen Schwierigkeiten sind sehr groß, insbesondere wegen der sich häufig geltend machen den *katalytischen Einflüsse*. Bei der Umlagerung von *Desmotropen* spielt die *Katalyse* bekanntlich eine besonders große Rolle.

Aus diesem Grunde haben wir auch Versuche, den Einfluß des Lösungsmittels auf die Umlagerungsgeschwindigkeit des Benzoylcamphers klarzustellen, aufgegeben. Wohl erhielten wir bei einzelnen Messungen recht gute Konstante, aber dieselben sind nicht exakt reproduzierbar. Ein zweiter, unter scheinbar genau denselben Bedingungen ausgeführter Versuch gab zuweilen einen Wert, der um 100 Proz. und mehr abwich. Spuren un-

bekannter Fremdstoffe beschleunigen gerade die Umlagerungen von Desmotropen im höchsten Maße.

Solche Versuche sind dann aber, wie ich glaube, *vollkommen ungeeignet*, um über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit Klarheit zu bekommen. Über die Umlagerungsgeschwindigkeiten derartiger katalytisch beeinflubarer Reaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln ist mehrfach gearbeitet worden¹⁾ und man hat reichliches Zahlenmaterial gesammelt.

Aber mit diesem Zahlenmaterial ist nichts anzufangen, da man es nicht zu deuten vermag. Es ist ja vollständig unklar, ob etwa die Reaktion in einem zweiten Lösungsmittel schneller geht, weil das Lösungsmittel auf den sich umlagernden Stoff einwirkt oder aber weil es die Wirksamkeit des *Katalysators* verändert. Denn daß ein und der derselbe Katalysator in verschiedenen Lösungsmitteln ganz verschieden große Wirkung ausüben kann, ist zweifellos.²⁾

Es bleiben also, um den Entscheid zu treffen, welchen Einfluß die Löslichkeit auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, nur solche Reaktionen übrig, die katalytisch — durch Säuren oder Basen — nicht nennenswert beeinflusst werden. Zugleich wird man gut tun, nicht komplexe Reaktionen in den Bereich der Unter-

¹⁾ Z. B. Th. S. Patterson, Journ. chem. Soc. **101**, 26, 2100 (1912). Patterson sagt, daß eine gewisse Schwierigkeit bestände, Reaktionsgeschwindigkeiten mit Löslichkeiten zu vergleichen, da ein und derselbe Stoff je nach seinem Aggregatzustand im demselben Lösungsmittel verschiedene Löslichkeiten haben könne. Dazu möchte ich bemerken, daß eine solche Schwierigkeit nicht besteht, da man zu den Bestimmungen der Löslichkeit in den verschiedenen Solvenzien natürlich stets denselben Bodenkörper verwenden wird und folglich stets vergleichbare Zahlen bekommen muß. Würde man eine polymorphe Form anwenden — natürlich bei allen Löslichkeitsbestimmungen dieselbe —, so ist das ohne Belang, da ja bekanntlich das Verhältnis der Löslichkeiten polymorpher Formen vom Lösungsmittel unabhängig ist.

²⁾ Tubandt, diese Annalen **354**, 259 (1907); **377**, 284 (1910).

suchung zu ziehen¹⁾, sondern möglichst einfache Beispiele zu wählen.

Eine derartige Reaktion ist in meiner früheren Arbeit studiert worden, nämlich die Umlagerung des *Phenyl oxytriazolcarbonsäureesters* in das isomere *Diazomalonesteranilid*.

Es ergab sich, daß die Geschwindigkeit der Umlagerung durch Lösungsmittel sehr stark beeinflusst wird und daß sie *im wesentlichen umgekehrt proportional* ist der Löslichkeit des sich umlagernden Stoffes in dem betreffenden Medium. Diese Untersuchung haben wir nun ergänzt durch Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit des *Methyloxytriazolcarbonsäuremethylesters* in das *Diazomalonmethylanilid*, die gleichfalls von Katalysatorwirkungen ganz unabhängig ist. Das Ergebnis dieser Versuche findet sich in folgender Tabelle:

Umlagerungsgeschwindigkeit des Methyloxytriazolcarbonsäureesters.

Lösungs- mittel	D C	k_1 (50°)	Löslichkeit		$k_1 \times$ Lösl. s	$k_1 \times$ Lösl. s des Phenyl- oxytriazol- carbonsäure- esters (10°)
			s bei 50°	n bei 10°		
Methylalkohol	35,4	0,000 120	23,19	49,6	0,00 278	0,116
Benzylalkohol	16,3	0,000 278	11,12	50,64	0,00 309	0,099
Aceton . . .	20,7	0,00 136	5,374	45,70	0,00 731	0,298
Essigester . .	6,1	0,00 646	0,9193	26,23	0,00 614	0,320
Nitrobenzol .	34	0,00 736	0,8131	35,8	0,00 598	0,299
Äthylnitrat .	19,6	0,00 897	0,577	33,24	0,00 518	0,176

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit des *Methyloxytriazolcarbonsäureesters*, welche etwa 50 mal kleiner ist als diejenige des *Phenyl oxytriazolcarbonsäureesters* und deshalb bei höherer Temperatur, 50°, gemessen wurde, dieselbe Regelmäßigkeit ergibt. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 ist um so

¹⁾ Wie z. B. Bugarszky, Zeitschr. phys. Chem. 71, 705 (1910).

kleiner, je größer die Löslichkeit des Esters (*s*) in dem betreffenden Medium ist, steht aber offenbar in gar keiner Beziehung zur Löslichkeit¹⁾ der durch die Umlagerung gebildeten Neutralform (*n*).

Die Geschwindigkeit ist, wie aus einer gewissen Inkonstanz des Produktes $k_1 \times \text{Löslichkeit der sauren Form}$ hervorgeht, nicht *genau* umgekehrt proportional der Löslichkeit. Die Löslichkeit ist also derjenige Faktor, der *im wesentlichen* die Geschwindigkeit bedingt. *Daneben* machen sich auch noch andere Einflüsse in untergeordneter Weise geltend.

Bemerkenswert ist, daß auch in dieser Abweichung Methyl- und Phenyl-oxotriazolcarbonsäureester übereinstimmen. Um dies ersichtlich zu machen, sind in der letzten Kolumne die Zahlen der Phenylverbindung nochmals angeschrieben worden. In den nicht hydroxylhaltigen Lösungsmitteln ist das Produkt $k \times \text{Löslichkeit}$ in beiden Fällen größer als bei den Alkoholen. Wie schon früher auseinandergesetzt wurde²⁾, ist diese spezifische Wirkung, welche die Natur der Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, vermutlich als katalytischer Einfluß des Lösungsmittels aufzufassen.

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von F. A. Mason.)

I. Gleichgewicht zwischen Methyl-5-oxotriazolcarbonsäuremethylester und Diazomalonmethyramidosaureester.

Die beiden Ester wurden nach der früher gegebenen

¹⁾ Diese Löslichkeit konnte bei 50° nicht gemessen werden, es sind deshalb die Werte der Löslichkeit bei 10° angegeben.

²⁾ Diese *Annalen* 377, 143 (1910).

Vorschrift¹⁾ mit kleinen Modifikationen²⁾, welche die Ausbeute verbesserten, hergestellt. Der Methyloxytriazolcarbonsäureester ist, wie zu erwarten, eine etwas schwächere Säure wie das Phenylderivat.

Die Dissoziationskonstante wurde nach der sehr bequemen Indicatorenmethode³⁾ bestimmt, es ergab sich als Mittel von drei Versuchen $K = 2,8 \cdot 10^{-3}$.

Die Säure ist immerhin noch stark genug, um mit Kaliumjodid und Kaliumjodat exakt titriert zu werden. Die Genauigkeit dieser Bestimmung ist in wäßriger oder verdünnt alkoholischer Lösung 0,2 Proz., in mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln ein wenig geringer.

Zur Ausführung der Gleichgewichtsbestimmung wurden 0,2—0,5 g Substanz mit 10—20 ccm der sorgfältig gereinigten Lösungsmittel in Röhren eingeschmolzen im Thermostaten bis zur Einstellung des Gleichgewichts erhitzt. Daß das Gleichgewicht tatsächlich erreicht war, wurde in jedem Falle kontrolliert, indem man in Parallelversuchen von der Neutralform und von der sauern Form ausging. Die Zeitdauer ist bei einer Temperatur von 50° schon recht erheblich, sie betrug in Methylalkohol beispielsweise 30—40 Tage. Es war deshalb nicht angängig, mit der Temperatur weiter herunterzugehen. Da andererseits Löslichkeitsbestimmungen der Neutralform praktisch nicht über 18° ausführbar waren, wurde das Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und dann graphisch auf 18° extrapoliert. Dadurch entstehen natürlich gewisse Fehler, die sich dann in der nicht vollkommenen Konstanz der Werte von G äußern.

Bei einzelnen Gleichgewichtsversuchen, die sehr lange Zeit beanspruchten, wurde die Umlagerung in geringem Maße durch Nebenreaktionen gestört. Es bildeten

¹⁾ Diese Annalen 364, 222 (1908).

²⁾ F. Mason, Dissertation, München 1912.

³⁾ Friedenthal, Zeitschr. f. Elektrochemie 10, 114 (1904); Salm, Zeitschr. phys. Chem. 57, 471 (1907).

sich kleine Mengen unbekannter Stoffe schwach saurer Natur. Doch machte sich das stets bemerkbar, da schwache Säuren aus Jodid-Jodatgemisch Jod nur langsam in Freiheit setzen. Wenn man dann mit Thiosulfat titrierte, erfolgte Nachfärbung. Solche Versuche wurden verworfen.

Einfluß der Konzentration auf das Gleichgewicht.

Das Massenwirkungsgesetz verlangt, daß bei Reaktionen, welche nicht mit einer Änderung der Molekühlzahl verbunden sind, das Gleichgewicht von der Konzentration unabhängig ist. Es ist dies ein Grenzgesetz, das nur für verdünnte Lösungen streng gültig ist. Im allgemeinen darf man erwarten, daß bei Konzentrationen, die nicht größer sind als etwa $\frac{1}{10}$ normal, keine wesentlichen Abweichungen mehr eintreten. Nun hat kürzlich Hantzsch¹⁾ aus verschiedenen Beobachtungen von Absorptionsspektren, welche Beers Gesetz nicht folgten, geglaubt, den Schluß ziehen zu müssen, daß sich das Gleichgewicht isomerer Stoffe sogar noch bei extrem starken Verdünnungen verschiebe. K. H. Meyer hat festgestellt²⁾, daß das Gleichgewicht des Acetessigesters sich bei Verdünnungen von $V = 5$ bis $V = 10$ nicht unerheblich zugunsten der Enolform verschiebt. Dies hat uns veranlaßt, den Einfluß der Konzentration auf das Gleichgewicht des *Methyloxytriazolcarbonsäureesters* zu untersuchen.³⁾

Es ergab sich, daß in Methylalkohol schon in Lösungen, welche schwächer sind als 10 prozentig (V ungefähr = 1,5) und in Nitrobenzol in Lösungen, welche weniger als 5 Proz. Substanz enthalten ($V = 3$), eine nennenswerte Verschiebung des Gleichgewichts nicht

¹⁾ Diese Annalen **384**, 135 (1911).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2718 (1911).

³⁾ Beim *Phenyloxytriazolcarbonsäureester* hatte der eine von uns gefunden, daß das Gleichgewicht in normaler und 0,2-normaler Lösung denselben Wert besitzt; diese Annalen **335**, 38 (1904).

mehr erfolgt. Da bei allen Gleichgewichtsbestimmungen in anderen Lösungsmitteln stets noch geringere Konzentrationen angewandt wurden, so sind dadurch sicher keine Fehler veranlaßt.

Wenn übrigens in anderen Fällen, auch in sehr stark verdünnten Lösungen, noch wirklich Gleichgewichtsverschiebungen erfolgen sollten, so verdiente dies eingehende experimentelle Untersuchung.

*Gleichgewicht in Methyl-
alkohol bei 98°.*

Einfluß der Konzentration.

Konzentration g Substanz in 100 g Lösung	Proz. Enol
100	4,63 ¹⁾
76,3	6,88
69,1	7,31
55,2	7,92
44,6	8,24
38,3	8,29
11,0	9,10
9,0	9,03
3,2	9,07
1,9	9,10

*Gleichgewicht in Nitro-
benzol bei 98°.*

Einfluß der Konzentration.

Konzentration g Substanz in 100 g Lösung	Proz. Enol
100	4,63
62,5	3,31
20,6	1,93
12,9	1,56
6,2	1,25
5,6	1,15
2,1	0,97
0,93	0,89
0,92	0,89

Gleichgewicht in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungs- mittel	Tem- peratur	Versuchs- dauer	Ausgangs- material	Proz. saure Form		Neutralform saure Form
				Gef.	Mittel	
Methyl- alkohol	50°	36 Tage	s	17,54	17,61	4,679
		36 "	s	17,65		
		36 "	n	17,85		
		47 "	s	17,60		
		47 "	n	17,40		
	75°	94 Std.	s	12,86	12,78	6,825
		94 "	s	12,75		
		94 "	n	12,64		
		94 "	n	12,85		
		94 "	n	12,85		

¹⁾ Gleichgewicht im Schmelzfluß.

Lösungs- mittel	Tem- peratur	Versuchs- dauer	Ausgangs- material	Proz. saure Form		Neutralform saure Form
				Gef.	Mittel	
Methyl- alkohol	98°	48 Stdn.	<i>s</i>	9,10	9,12	9,965
		47 „	<i>s</i>	9,10		
		47 „	<i>n</i>	9,07		
		18 „	<i>s</i>	9,07		
		48 „	<i>n</i>	9,30		
Benzyl- alkohol	50°	40 Tage	<i>s</i>	7,73	7,72	11,95
		40 „	<i>n</i>	7,70		
	74°	15 Stdn.	<i>s</i>	5,82	5,80	16,24
		15 „	<i>n</i>	5,77		
	98°		<i>s</i>	4,33	4,29	22,83
			<i>n</i>	4,24		
Aceton	50°	40 Tage	<i>s</i>	5,04	5,08	18,69
		40 „	<i>s</i>	5,21		
		8 „	<i>s</i>	4,91		
		40 „	<i>n</i>	4,92		
		8 „	<i>n</i>	5,35		
	75°	23 Stdn.	<i>s</i>	3,92	3,90	24,64
		23 „	<i>n</i>	3,80		
	98°	6 „	<i>s</i>	2,89	2,92	33,25
		6 „	<i>n</i>	2,94		
Essigsäure- äthylester	50°	4 Tage	<i>s</i>	1,66	1,81	54,25
		5 „	<i>s</i>	1,94		
		1 Tag	<i>n</i>	1,84		
		4 Tage	<i>n</i>	1,84		
		5 „	<i>n</i>	1,78		
	98°		<i>s</i>	1,58	1,52	64,79
			<i>n</i>	1,46		
Äthyl- nitrat	50°	5 Tage	<i>s</i>	1,05	1,09	90,74
		7 „	<i>s</i>	1,19		
		5 „	<i>n</i>	1,04		
Nitro- benzol	50°	9 Tage	<i>n</i>	0,91	0,99	100
		12 „	<i>n</i>	1,00		
		9 „	<i>s</i>	0,96		
		12 „	<i>s</i>	1,07		
	98°	1 Tag	<i>s</i>	0,89	0,89	111,3
		1 „	<i>n</i>	0,89		

Durch graphische Extrapolation berechnen sich aus diesen Werte für 18° folgende Zahlen:

	Methyl- alkohol	Benzyl- alkohol	Aceton	Essig- äther	Äthyl- nitrat ¹⁾	Nitro- benzol
Proz. saure Form	23,4	10,4	6,6	1,9	1,1	1
$\frac{\text{Neutralform}}{\text{saure Form}}$	3,27	8,62	14,15	51,63	89,9	99

Löslichkeitsbestimmungen.

Die Löslichkeiten der sauren Form wurden mit dem Goldschmidtschen Apparat bestimmt, in welchem Lösungsmittel und überschüssige Substanz bestimmte Zeit durchgerührt und dann filtriert werden. Bei der Neutralform sind jedoch die Löslichkeiten so groß, daß diese Methode allzuviel Material gekostet hätte. Man konnte mit kleinen Substanzmengen eine immerhin genügende Genauigkeit in der Weise erreichen, daß man geringere Mengen (0,3—0,8 g) in ein kleines, mit Drahrührer und seitlichem Ansatzrohr versehenes Reagensglas brachte und unter ständigem Rühren sehr langsam Lösungsmittel zutropfte, bis eben die Substanz völlig gelöst war. Der Versuch wurde dann wiederholt mit dem Unterschied, daß nur so viel Lösungsmittel zugegeben wurde, daß eine Spur Substanz ungelöst blieb. Die Menge des verbrauchten Lösungsmittels wurde gewogen und der Mittelwert aus zwei Versuchen als Löslichkeit angenommen. Da der Diazoester sehr rasch das Lösungsgleichgewicht erreicht, waren die Differenzen zweier Versuche genügend klein. Die Apparatur stand in einem Thermostaten bei 18°.

¹⁾ Gleichgewichtsbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen liegen hier nicht vor, der Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht ist sicher ebenso klein wie in Nitrobenzollösung.

Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln bei 18°.

Lösungsmittel	Ausgangs- material	Löslichkeit g Substanz in 100 g Lösungsmittel	Mittel
Methylalkohol	<i>s</i>	7,82	7,88
		7,93	
	<i>n</i>	49,4	49,6
		49,9	
Benzylalkohol	<i>s</i>	3,81	3,81
	<i>n</i>	49,70	50,64
		51,59	
Aceton	<i>s</i>	2,17	2,195
		2,22	
	<i>n</i>	47,2	45,7
		44,2	
Essigsäure- äthylester	<i>s</i>	0,3097	0,31
		0,3115	
	<i>n</i>	26,41	26,23
		26,06	
Äthylnitrat	<i>s</i>	0,1920	0,194
		0,1941	
		0,1957	
	<i>n</i>	33,57	33,24
		32,91	
Nitrobenzol	<i>s</i>	0,224	0,227
		0,235	
		0,229	
		0,220	
	<i>n</i>	36,60	35,80
		34,99	

Daraus berechnen sich folgende Verhältniszahlen
für $\frac{\text{Löslichkeit der sauren Form}}{\text{Löslichkeit der Neutralform}}$:

Methyl- alkohol	Benzyl- alkohol	Aceton	Essig- ester	Äthyl- nitrat	Nitro- benzol
6,294	13,28	20,82	84,61	171,3	157,7

Für die Vergleichung der Umlagerungsgeschwindigkeit, die bei 50° gemessen wurde, mit der Löslichkeit, wurden noch Löslichkeitsbestimmungen der sauren Form bei 50° ausgeführt. Die Neutralform ist bei dieser Temperatur viel zu leicht löslich, so daß sich Messungen nicht mehr durchführen lassen.

Löslichkeit des Methyloxytriazolcarbonsäureesters bei 50°.

Lösungsmittel	Löslichkeit g Substanz in 100 g Lösungsmittel	Mittel
Methylalkohol	23,32	23,19
	23,06	
Benzylalkohol	10,84	11,12
	11,41	
Aceton	5,325	5,374
	5,484	
	5,314	
Essigsäureäthylester	0,9201	0,9193
	0,9186	
Äthylnitrat	0,571	0,577
	0,582	
Nitrobenzol	0,8084	0,8131
	0,8179	

II. Gleichgewicht zwischen Enol- und
Keto-Benzoylcampher,

Der Benzoylcampher wurde nach der Vorschrift von Forster¹⁾ dargestellt. Es empfiehlt sich, bei der Ein-

¹⁾ Journ. chem. Soc. 79, 987 (1901).

wirkung von Benzoylchlorid auf Natriumcampher die Temperatur unter 0° zu halten. Die durch Verseifung des *Dibenzoylcamphers* erhaltene und aus absolutem Alkohol umkrystallisierte *Enolform* besitzt, wie auch Forster bemerkt hat, stets eine schwache rosa Färbung. Man bekommt das Präparat ganz farblos, wenn man es in Äther löst, einige Tropfen rauchende Salzsäure zusetzt und dann verdunsten läßt. Die Verunreinigung bleibt in der Mutterlauge.

Die Darstellung der Ketoform wurde, wie folgt, modifiziert: 10 g Enol wurden mit 20 ccm Ameisensäure vom spez. Gew. 1,2 3—4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit wurde heiß filtriert, abgekühlt und die kalte Lösung in einem Scheidetrichter in 50 ccm Gasolin gegossen. Man schüttelt tüchtig durch und läßt nicht länger als 10 Minuten stehen. Die Flüssigkeiten trennen sich in zwei Schichten, die Ketoform fällt als fein krystallinischer Niederschlag rasch aus.

Man läßt die Ameisensäureschicht ablaufen, wäscht die Krystalle im Scheidetrichter dreimal mit Gasolin aus, saugt ab und wäscht nochmal mit Gasolin und dann bis zur Entfernung der Ameisensäure mit Wasser und trocknet im Exsiccator über Ätzkali. Die so erhaltene Substanz ist völlig rein und frei von Enol. Die Ausbeute beträgt 5 g.

Diese Darstellungsmethode beruht darauf, daß in Ameisensäure, in der die Ketoform relativ viel leichter löslich ist, als das Enol, sich das Gleichgewicht stark zugunsten der Ketoform verschiebt. Durch das Gasolin wird diese dann ausgefällt, während das Enol unter den gegebenen Arbeitsbedingungen besonders hartnäckig im Übersättigungszustand in der Lösung bleibt.

Es ist nicht empfehlenswert, den Ketobenzoylcampher nochmals umzukrystallisieren; die Umlagerungsgeschwindigkeit ist zu groß und es mischt sich deshalb immer die in fester Form stabile Enolform bei. Nach Forster schmilzt die Ketoform bei $87-88^{\circ}$, die Enolform bei 89° ;

in der Tat findet man leicht die Schmelzpunkte bei diesen Temperaturen; doch schmilzt unveränderte Ketoform bei 112° , die Enolform bei $90\text{--}91^{\circ}$; da aber die Substanzen sich bei höherer Temperatur sehr rasch umlagern, kommt der Schmelzpunkt eines Gemisches zur Beobachtung, wenn man nicht sehr rasch arbeitet und die Schmelzpunktröhrchen in das vorgewärmte Bad eintaucht.

Ursprünglich war beabsichtigt, die Gleichgewichtsbestimmungen auf polarimetrischem Wege auszuführen. Wegen des außerordentlich großen Unterschiedes im Drehungsvermögen der beiden Isomeren — er beträgt für die Enolform in Alkohol $+258^{\circ}$, für die Ketoform $+129^{\circ}$ — schien diese Methode durchaus geeignet. Doch ist sie nicht sonderlich bequem. Da das Drehungsvermögen jeder Substanz mit dem Lösungsmittel variiert, müßte man zunächst diese Größe sowohl für die Keto- wie für die Enolform in den verschiedenen Lösungsmitteln bestimmen. Nun lagern sich aber die Isomeren mit erheblicher Geschwindigkeit um und man muß deshalb den Anfangswert der Polarisation extrapolieren. Dies ist aber mit Exaktheit nur ausführbar, wenn man die einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten mißt. Leider sind diese aber gegen Spuren unbeabsichtigt zugefügter Katalysatoren sehr empfindlich und dadurch kommt eine gewisse Unsicherheit in die Methode.

Während der Ausführung dieser Versuche entdeckte K. H. Meyer die Methode, Enolformen neben Ketoformen durch Titration mit Brom zu bestimmen.¹⁾ Versuche ergaben, daß die Enolform des Benzoylcampfers in alkoholischer Lösung momentan und quantitativ Brom addiert, während die Ketoform gegen Brom indifferent ist. Diese Bestimmungsmethode ist weit bequemer und rascher auszuführen als die polarimetrische und wurde

¹⁾ Diese *Annalen* **380**, 227 (1911). Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2718 (1911).

deshalb zur Ermittlung des Gleichgewichts in verschiedenen Lösungsmitteln stets angewendet. Ein Vergleich der beiden Methoden in alkoholischer Lösung gab gute Übereinstimmung. Eine alkoholische Lösung des Benzoylcamphers im Gleichgewicht ergab 62,8 Proz. Enol — polarimetrisch bestimmt — und 62,3 Proz. — durch Titration ermittelt.

Die Ausführung der Versuche gestaltete sich dann folgendermaßen: 0,1—0,3 g Benzoylcampher wurden in einer sorgfältig gereinigten Stopfenflasche in 10—20 ccm des betreffenden Solvens gelöst und zur Beschleunigung der Umlagerung ein Tröpfchen einer alkoholischen Piperidinlösung zugesetzt. Die Flasche blieb 2—3 Tage in Eis stehen, wurde dann in ungefähr 50 ccm Alkohol gegossen, und eine frisch bereitete alkoholische Bromlösung (5 Tropfen in 10 ccm) rasch unter Schütteln zugegeben, bis die Lösung dauernd schwach gelb gefärbt blieb; dann wurden zur Entfernung des überschüssigen Broms 2 ccm einer 10 prozentigen β -Naphthollösung zugegeben und endlich 10 ccm einer 10 prozentigen wäßrigen Kaliumjodidlösung.

Sodann erhitze man $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler, kühlte ab und titrierte das Jod mit $\frac{n}{50}$ -Natriumthiosulfat. Da es unbequem war, mit größeren Substanzmengen zu arbeiten, wurde nur eine Genauigkeit von etwa 0,5 Proz. erzielt.

Gleichgewicht in verschiedenen Lösungsmitteln. Temp. 0°.

Lösungsmittel	Ausgangsmaterial	Proz. Enol		Konz. Enol
		Gef.	Mittel	Konz. Keto
Äther	Enol	87,3	87,2	6,81
	Keto	87,1		
Essigsäure- äthylester	Enol	66,55	66,5	1,98
	Enol	67,56		
	Keto	66,32		
	Keto	65,17		

Lösungsmittel	Ausgangs- material	Proz. Enol		Konz. Enol
		Gef.	Mittel	Konz. Keto
Äthylalkohol	Enol	62,78	62,6	1,67
	Enol	61,63		
	Keto	62,19		
	Keto	62,21		
	Keto	62,40		
Methylalkohol	Enol	46,86	46,50	0,869
	Enol	46,87		
	Keto	46,08		
	Keto	46,40		
Aceton	Enol	45,8	46,0	0,852
	Enol	45,2		
	Keto	47,5		
	Keto	45,2		

Löslichkeitsbestimmungen.

Diese Bestimmungen wurden wie bei der sauren Form des Methyloxytriazolcarbonsäureesters ausgeführt. Temperatur 0°.

Lösungsmittel	Ausgangs- material	Löslichkeit g Subst. in 10,0 g Lösungsmittel	Mittel
Äther	Enol	12,93	12,86
		12,90	
		12,76	
	Keto	1,996	2,012
		2,027	
		2,014	
Essigsäure- äthylester	Enol	12,87	12,79
		12,71	
	Keto	6,99	7,05
		7,14	

Lösungsmittel	Ausgangs- material	Löslichkeit g Subst. in 10,0 g Lösungsmittel	Mittel
Äthylalkohol	Enol	2,05	2,06
		2,03	
		2,10	
		2,04	
		2,08	
	Keto	1,32	1,31
		1,31	
		1,29	
		1,34	
		1,30	
Methylalkohol	Enol	1,483	1,489
		1,470	
		1,495	
		1,509	
	Keto	1,99	1,99
		1,96	
Aceton	Enol	11,63	11,69
		11,75	
	Keto	14,41	14,53
		14,72	

Daraus berechnen sich folgende Verhältniszahlen für
 Löslichkeit Enol:
 Löslichkeit Keto:

Äther	Essigester	Äthyl- alkohol	Methyl- alkohol	Aceton
6,39	1,81	1,57	0,75	0,80

Stabilität der desmotropen Formen des Benzoylcampfers.
 Bearbeitet von Herrn Rule.

Aus der experimentell ermittelten Beziehung, daß
 bei 0° $\frac{C_e}{C_k} > \frac{L_e}{L_k}$ mußte gefolgert werden¹⁾, daß in kry-

¹⁾ Diese Annalen 377, 135 (1910).

stallisiertem Zustand die Enolform dauernd stabil ist. Tatsächlich lagert sich auch die Ketoform bei sehr langem Aufbewahren langsam in das Enol um. Wird bei irgend einer Temperatur $\frac{C_e}{C_k} = \frac{L_e}{L_k}$ also $G = 1$, so entspricht dies einer *Umwandlungstemperatur*, bei welcher die beiden krystallisierten Isomeren dauernd nebeneinander existieren können. Nun liegt im Falle des Benzoylcampfers G sehr nahe bei 1; die Bestimmungen hatten Werte zwischen 1,06 und 1,15 ergeben und es wäre sehr wohl denkbar gewesen, daß sich diese Konstante mit der Temperatur so verschiebt, daß die Umwandlungstemperatur erreicht werden kann. Um dies zu prüfen, wurden bei verschiedenen Temperaturen Versuche angestellt, welche der desmotropen Formen stabil ist.

Man könnte zu diesem Zwecke so verfahren, wie wir es bei den Phenylaminotriazolcarbonsäureestern getan haben¹⁾, daß man die Isomeren mit einer Spur Lösungsmittel befeuchtet sich selbst überläßt und abwartet, welches nun von ihnen umgewandelt wird. Aber dem steht die Trägheit entgegen, mit welcher solche Reaktionen sich besonders bei niedriger Temperatur abspielen. Viel bequemer ist deshalb die Benutzung eines *Dilatometers*, wie man sie insbesondere zum Studium der Verwandlung allotroper Formen der Elemente viel angewandt hat. Das bietet den großen Vorteil, daß man nicht abwarten muß, bis die Isomerisation völlig zu Ende gegangen und eines der Isomeren aufgezehrt ist, sondern daß man auch schon die beginnende Umwandlung an der Richtung der Volumänderung leicht erkennen kann. Man hat nur nötig, zuerst festzustellen, welches der Isomeren das spezifisch schwerere ist.

Wir brachten zu diesem Zweck zwei Krystalsplitter der beiden Isomeren auf konz. luftfreie Natriumnitratlösung und tropften unter Umrühren ausgekochtes Wasser

¹⁾ Diese Annalen 377, 158 (1910).

zu, bis einer der Krystalle zu Boden sank, während der andere noch schwebte. Es zeigte sich, daß die Enolform das größere spezifische Gewicht besitzt; ein Fallen des Dilatometers zeigt also die Enolisation der Ketoform an.

Dann füllt man das Dilatometer, ein kleines Glasrohr mit angeschmolzener Capillare, mit einem fein zerriebenen Gemisch der beiden Isomeren, feuchtet mit einer gesättigten und im Gleichgewicht befindlichen alkoholischen Lösung der Isomeren an, der man zur Beschleunigung der Reaktion noch eine Spur Piperidin zufügte, evakuiert und saugt Quecksilber bis in die Capillare ein unter sorgfältiger Vermeidung von Luftblasen.

Das so vorbereitete, noch mit einer Millimeterskala versehene Dilatometer wurde dann in den Thermostaten gesenkt.

Bei Temperaturen von 30°, 50° und 70° fiel das Quecksilber in der Capillare mit großer Geschwindigkeit um 10—50 mm in wenigen Stunden und zeigte auf diese Weise an, daß sich die feste Ketoform in das Enol umlagert. Auch bei 0° und -10° tritt die Umlagerung in diesem Sinne ein, allerdings außerordentlich träge. Es wurden beispielsweise folgende Ablesungen gemacht.

	Zeit	0	24 Stdn.	60 Stdn.
bei 0°	Stand des Quecksilbers	59,0	58,2	56,5
	Zeit	0	5 Tage	8 Tage
bei -10°	Stand des Quecksilbers	35	33,0	31,3

Die Sachlage ist vermutlich die, daß die Umwandlungstemperatur noch erheblich tiefer liegt, auf einem Punkt, wo eine Beobachtung wegen der zunehmenden Reaktionsträgheit nicht mehr möglich war.

III. Umwandlungsgeschwindigkeit des Methyloxytriazol-carbonsäuremethylesters.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde in verschiedenen Lösungsmitteln bei 50° bestimmt; bei niederen Temperaturen schreitet die Reaktion zu langsam vor, um bequem gemessen werden zu können. Die Versuche in Methylalkohol und Aceton wurden in der Weise ausgeführt, daß man von der bei Zimmertemperatur bereiteten etwa 1 prozentigen Lösung je 10 ccm herauspipettierte und in kleine Fläschchen einfüllte, welche zugeschmolzen wurden. In den übrigen Fällen wurden ungefähr 100 ccm vorgewärmtes Lösungsmittel mit der gepulverten Substanz geschüttelt, rasch filtriert und in den Thermostaten gestellt. Sobald die Temperatur auf 50° gestiegen war, wurden 10 ccm herausgenommen und der Anfangstiter festgestellt. Dann wurden von Zeit zu Zeit weitere Proben genommen; je zwei Proben aber blieben bis zur Einstellung des Gleichgewichtes im Thermostaten stehen, um den Schlußtitler zu bestimmen.

Zur Berechnung diene die Gleichung der umkehrbaren monomolekularen Reaktion:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{\xi}{\xi - x}.$$

Dabei bedeutet x die zur Zeit t umgewandelte Menge, ξ ist der Wert von x im Gleichgewichtszustand. Aus der bei 50° ermittelten Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{\text{Konzentration Neutralform}}{\text{Konzentration saure Form}} = \frac{k_1}{k_2}$$

ist das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten bekannt, so daß sich die Einzelwerte berechnen lassen. In Nitrobenzol und Äthylnitrat liegt das Gleichgewicht so sehr auf der Seite der Neutralform, daß zur Berechnung die Gleichung der einfachen monomolekularen Reaktion: $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$ dienen konnte.

Methylalkohol.

Zeit (Stunden)	Titer	0,4343 ($k_1 + k_2$)
0	100	
21,15	86,73	0,00360
39,15	76,39	373
64,97	64,02	382
111,88	46,97	398
165,28	37,05	377
401,72	19,97	384
∞	17,61	—

Mittel: 0,00375

pro Min. ber.: 0,0000625

$$k_1 + k_2 = 0,000144;$$

$$\frac{k_1}{k_2} = 4,679;$$

$$k_1 = 0,000120; \quad k_2 = 0,0000253.$$

Aceton

Zeit (Minuten)	Titer	0,4343 ($k_1 + k_2$)
0	18,90	
252	13,49	0,000620
338	12,17	605
420	10,75	628
1512	3,05	622
1690	2,47	642
∞	1,00	—

Mittel: 0,000623

$$k_1 + k_2 = 0,00143;$$

$$\frac{k_1}{k_2} = 18,69;$$

$$k_1 = 0,00136; \quad k_2 = 0,0000726.$$

Benzylalkohol

t (Minuten)	Titer	0,4343 ($k_1 + k_2$)
0	25,15	
356	22,82	0,000129
1350	17,38	131
1584	16,34	131
1811	15,37	131
2890	11,58	132
∞	1,94	—

Mittel: 0,000131

$$k_1 + k_2 = 0,000301;$$

$$\frac{k_1}{k_2} = 11,95;$$

$$k_1 = 0,000278; \quad k_2 = 0,0000232.$$

Essigsäureäthylester.

Zeit (Minuten)	Titer	0,4343 ($k_1 + k_2$)
0	23,75	
20	20,71	0,00303
40	17,89	314
60	15,70	306
80	13,98	285
110	11,70	287
140	9,99	277
170	8,53	270
∞	0,43	—

Mittel: 0,00286

$$k_1 + k_2 = 0,00658;$$

$$\frac{k_1}{k_2} = 54,25;$$

$$k_1 = 0,00646; \quad k_2 = 0,000117.$$

Nitrobenzol.

Zeit (Minuten)	Titer	0,4343 k_1
0	19,50	
98	9,06	0,0033
173	5,13	33
338	1,75	31

Mittel: 0,0032

$$k_1 = 0,00736;$$

$$k_2 = \frac{k_1}{100} = 0,0000736.$$

Äthylnitrat.

Zeit (Minuten)	Titer	0,4343 k_1
0	8,78	
38	6,10	0,0041
49	5,74	37
68	4,63	40
97	3,68	38
123	2,83	40
148	2,23	39

Mittel: 0,0039

$$k_1 = 0,00897;$$

$$k_2 = \frac{0,00897}{89,9} = 0,000098.$$

IV. Umlagerungsgeschwindigkeit des Benzoylcamphers.

Wie im theoretischen Teil besprochen wurde, machen sich bei der Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit der Enolform des Benzoylcamphers in die Ketoform unkontrollierbare katalytische Einflüsse geltend, welche es zwecklos erscheinen ließen, die Versuche zu Ende zu führen. Aus diesem Grunde seien hier nur einige Tabellen mitgeteilt, welche zeigen, daß zwar unter Umständen ganz gute Geschwindigkeitskonstanten erhalten wurden, daß dieselben aber nicht mit genügender Genauigkeit reproduzierbar sind. Der Fortschritt der Reaktion wurde polarimetrisch ermittelt, die Konstante nach der Gleichung der monomolekularen umkehrbaren Reaktion berechnet. Als Lösungsmittel diente sorgfältig gereinigter Alkohol, die Versuchstemperatur war 22°.

Versuch I		Versuch II		Versuch III	
t (Minuten)	$k_1 + k_2$	t	$k_1 + k_2$	t	$k_1 + k_2$
0					
10	0,0020	10	0,0026	5	0,0020
20	18	20	25	15	35
30	18	30	26	60	46
40	19	50	23	100	39
50	19	80	26	150	37
60	19	110	29		
70	19	150	30		
100	19	180	30		
130	19	200	33		