

Austauschreaktion der Sauerstoffatome zwischen Wasser und einigen organischen Verbindungen.

Von **Masao KOIZUMI** und **Toshizo TITANI**.

(Eingegangen am 30. August 1938.)

Inhaltsübersicht. Die Austauschreaktion der O-Atome zwischen Wasser und einigen organischen Verbindungen wurde unter Benutzung des an schwerem Sauerstoff angereicherten Wassers untersucht. Die dabei erhaltenen Versuchsergebnisse können wir kurz wie folgt zusammenfassen, wo n die Anzahl der austauschbaren O-Atome in einem organischen Molekül zeigt, wenn die betreffende Verbindung zusammen mit dem schweren Wasser bei der in den Klammern angegebenen Temperatur während der ebenfalls in den Klammern gezeigten Zeitlänge stehen gelassen bzw. geschüttelt wurde. Glucose $n = 1$ (100°C., 2–5 Std.), Benzaldehyd $n = 1$ (100°C., 1–2 Std.), Benzoesäure $n = 1$ (130°C., 2–5 Std.), Bernsteinsäure $n = 4$ (130°C., 2–5 Std.), Phenol $n = 0$ (100°C., 24–48 Std.), Maleinsäure $n = 4$ (100°C., 10–45 Std.), Fumarsäure $n = 2$ (100°C., 20 Std.), Phthalsäure $n = 0$ (100°C., 20 Std.), Terephthalsäure $n = 0$ (100°C., 20 Std.).

Einleitung. Die Austauschreaktion der H-Atome zwischen Wasser und verschiedenen organischen Verbindungen wurde, seitdem sie von Bonhoeffer und Brown⁽¹⁾ entdeckt worden war, von vielen Autoren eingehend untersucht und manche dieser Versuchsergebnisse haben uns einen wichtigen Anhaltspunkt für die Untersuchung der Molekülstruktur sowie der Reaktionsfähigkeit der verschiedenen organischen Verbindungen

(1) K. F. Bonhoeffer und G. W. Brown, *Z. physik. Chem.*, B, **23** (1933), 171.

gegeben. So liegt der Gedanke sehr nahe, dass ein ähnlicher Versuch über die Austauschreaktion der O-Atome der organischen Verbindungen auf diesem Gebiet der Isotopchemie einen weiteren Schritt leisten kann. Aus dieser Erwartung wurde der O-Atomenaustausch zwischen Wasser und organischen Verbindungen schon von einigen Autoren⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾ unter Benutzung des an schweren Sauerstoff angereicherten schweren Wassers untersucht. Cohn und Urey⁽²⁾ fanden z.B., dass die O-Atome der Hydroxyl- und Carboxylgruppe im allgemeinen gegen die des Wassers nicht leicht austauschbar sind, dagegen der Austausch zwischen Aceton bzw. Acetaldehyd und Wasser ziemlich leicht stattfindet. Dieses letztere Resultat wurde weiter durch den Versuch von Herbert und Lauder⁽³⁾ bestätigt. Aber bei allen diesen Versuchen über den Austausch der O-Atome muss man darauf achten, dass sie von denen über den H-Atomenaustausch insofern verschieden ist, wie darauf schon von Cohn und Urey hingewiesen wurde, als die ersteren noch mehr qualitative Natur als die letzteren besitzen. Da bei der Austauschreaktion der H-Atome die Austauschbarkeit der betreffenden H-Atome meistens schon im voraus wohl bekannt bzw. zu erwarten ist, können wir den Versuch von vorn herein schon in mehr oder weniger quantitativer Weise beginnen. Dagegen haben wir beim O-Atomenaustausch über die Austauschbarkeit der betreffenden O-Atome in einem organischen Molekül im allgemeinen fast keine Vorkenntnis. Wir haben deshalb den Versuch über den O-Atomenaustausch zunächst von der qualitativen Seite anzupacken. Die vorliegende Arbeit wurde auch in dieser Linie ausgeführt. Deshalb sind die dabei erhaltenen Versuchsergebnisse noch von mehr oder weniger qualitativer Natur und weiter zeigen sie oft mit denen der schon veröffentlichten Arbeiten der anderen Autoren eine Duplizierung. Aber weil die von uns gefundenen Resultate nicht immer mit denen der anderen Autoren übereinstimmten, teilen wir auch solche doppelten Versuche ebenso eingehend wie die anderen zum erstenmal ausgeführten mit.

Allgemeine Bemerkung über den Versuch. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen sind: Glucose, Benzaldehyd, Benzoesäure, Bernsteinsäure, Phenol, Fumar- und Maleinsäure sowie Phthal- und Terephthalsäure. Ausserdem untersuchten wir auch Aceton. Aber

(2) M. Cohn und H. C. Urey, *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 679; *J. Chem. Phys.*, **6** (1938), 175.

(3) J. B. M. Herbert und I. Lauder, *Trans. Faraday Soc.*, **34** (1938), 432.

(4) I. Roberts, *J. Chem. Phys.*, **6** (1938), 294.

(5) W. H. Mears, *J. Chem. Phys.*, **6** (1938), 295; I. Roberts und H. C. Urey, *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 880.

leider konnten wir dabei zu keinen wiederholbaren Ergebnissen kommen. Das mit diesen Substanzen zu reagierende an schwerem Sauerstoff angereicherte schwere Wasser wurde durch die fraktionierte Destillation des gewöhnlichen Leitungswassers bereitet. Aber weil das so bereitete schwere Wasser nicht nur an schwerem Sauerstoff sondern auch an schwerem Wasserstoff angereichert war, wurde es im voraus betreffend seines Wasserstoffs normalisiert, d.h. der Gehalt dieses Wassers an schwerem Wasserstoff bis unter zu dem des gewöhnlichen Wassers herabgesetzt. Dies führten wir auf folgende Weise aus: Eine bestimmte Menge des zu normalisierenden Wassers wurde zunächst mit einer Menge Ammoniumchlorid zugesetzt. Die Menge des letzteren wählte man immer so, dass sie etwa ebensoviele H-Atome wie die im zu normalisierenden Wasser befindlichen enthielt. Die so bereitete Lösung, in welcher ein Teil des Ammoniumchlorids unlöslich auf dem Boden lag, wurde dann abwechselnd bis auf 100°C. erwärmt und wieder bis unter Zimmertemperatur abgekühlt, um dadurch den Austausch der H-Atome zwischen Wasser und Ammoniumchlorid zu vervollkommen. Dann wurde das Wasser, nachdem es durch die Destillation im Vakuum vom zuerst versetzten Ammoniumchlorid abgetrennt worden war, wieder mit frischem Salz zugesetzt und damit genau wie oben behandelt. Auf diese Weise wiederholten wir denselben Prozess mit ein und derselben Wasserprobe aber unter steter Erneuerung des zugesetzten Ammoniumchlorids fünf bis sechs Mal. Nach dieser Behandlung ergab die isotopische Analyse des resultierten Wassers, dass sein Dichteüberschuss von 25 bis 40 γ gewöhnlichem Wasser gegenüber ausschliesslich auf die Anreicherung des schweren Sauerstoffs zurückzuführen war. Deshalb konnten wir aus der Dichteabnahme des schweren Wassers nach dem Austauschversuch über die Anzahl der austauschbaren O-Atome im untersuchten organischen Molekül ohne weiteres zu einem Schluss kommen.

Um diese letztere Anzahl zu bestimmen, wurde eine bestimmte Menge des normalisierten schweren Wassers zusammen mit der ebenso gut abgewogenen Menge der organischen Verbindung in einem Glasrohr eingeschmolzen und bei einer bestimmten Temperatur, die meistens zwischen 100°C. und 130°C. lag, während einer bestimmten Zeitlänge stehen gelassen oder, falls die Substanz schwer löslich war, zusammengeschüttelt. Nach dieser Behandlung wurde das Wasser auf passendem Wege (Destillation im Vakuum bzw. Abheben!) von der organischen Verbindung abgetrennt und gereinigt. Zur Reinigung des durch organische Substanz verunreinigten Wassers benutzten wir beim Austauschversuch von H-Atomen als ein sehr wirksames Oxydationsmittel geglühtes Kupferoxyd, indem wir das Wasser in Dampfform über das bis auf Rotglut erhitzte

Kupferoxyd leiteten. Aber wir können diese Methode in der vorliegenden Arbeit über den O-Atomenaustausch nicht benutzen, weil das bis auf Rotglut erhitzte Kupferoxyd seine O-Atome ziemlich leicht gegen die des Wasserdampfes austauscht.⁽⁶⁾ Deshalb führten wir die Reinigung des schweren Wassers in der vorliegenden Arbeit ausschliesslich unter Benutzung des Kaliumpermanganats durch. Das zu reinigende Wasser wurde nämlich unter Zusatz von Natriumperoxyd und Kaliumpermanganat lange Zeit sieden gelassen. Obwohl diese Reinigungsmethode nicht so wirksam wie die mit Kupferoxyd war, erwies sie sich doch hinreichend nützlich, wenn man die Kochdauer genügend lang ausdehnte und nötigenfalls denselben Prozess zweimal nacheinander wiederholte. Die Dichte des so gereinigten Wassers wurde, nachdem es wieder im Vakuum paarmal destilliert worden war, mittels eines Glasschwimmers genau bestimmt. Die Messgenauigkeit dürfte $\pm 1\gamma$ sein. Bezeichnet man den so ermittelten Dichteüberschuss des schweren Wassers vor und nach dem Experiment resp. mit Δs_a und Δs_e und Molzahl des zum Versuch verwendeten schweren Wassers und der organischen Verbindung je mit M_w und M_o , dann wird die Anzahl n der austauschbaren O-Atome in einem organischen Molekül mittels Gl.(1) ohne weiteres berechnet:

$$n = \frac{M_w}{M_o} \cdot \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{\Delta s_e} \quad (1).$$

Bei dieser Gl. nehmen wir an, dass der Verteilungsquotient der schweren O-Atome zwischen Wasser und organischen Verbindungen beinahe gleich eins ist. Diese Annahme ist für den vorliegenden Zweck hinreichend, weil die Atomgewichte des leichten und schweren Sauerstoffs nur um einige Prozente von einander verschieden sind.

Versuch 1. Glucose. Die Lösung von Glucose in schwerem Wasser wurde in einem zugeschmolzenen Glasrohr bei 100°C. verschiedene Zeitträgen erwärmt. Dann wurde das Wasser durch die Destillation im Vakuum von Glucose abgeschieden. Die Reinigung des so abgeschiedenen Wassers führten wir durch einmalige Behandlung mit alkalischem Kaliumpermanganat und zweimalige Destillationen im Vakuum aus. Die dadurch erhaltenen Resultate geben wir in Tabelle 1 wieder. Aus diesem Resultat darf man wohl schliessen, dass Glucose bei 100°C. sogar nach 48-Stündiger Erwärmung nur eines seiner O-Atome gegen die des Wassers austauscht.

(6) Die noch nicht veröffentlichte Arbeit von N. Morita und T. Titani.

Tabelle 1. Glucose.

Nr.(7)	M_o	M_w	Δs_a in γ	Δs_e in γ	Temperatur °C.	Versuchsdauer in Stdn.	n
1	0.0171	0.0531	36	27	100°	2 $\frac{1}{3}$	1.04
2	0.0161	0.0512	36	20	100°	20	2.5?
3	0.0158	0.0534	26	27	100°	5 $\frac{2}{3}$	1.13
4	0.0189	0.0542	33	26	100°	48	0.77

Versuch 2. Benzaldehyd. Da das Benzaldehyd in Wasser schwer löslich ist, wurde das Aldehyd zusammen mit schwerem Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr bei 110°C. verschiedene Zeiträume kräftig geschüttelt. Danach wurde das Wasser durch Abhebung von Aldehyd abgetrennt und auf ähnliche Weise wie beim Versuch 1 gereinigt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt, wo der mit K bezeichnete Versuch ein Kontrollversuch ist, der unter Verwendung des gewöhnlichen Wassers statt schweren Wassers durchgeführt wurde.

Tabelle 2. Benzaldehyd.

Nr.	M_o	M_w	Δs_a in γ	Δs_e in γ	Temperatur °C.	Versuchsdauer in Stdn.	n
1	0.0308	0.0531	33.5	21.2	110°	1	1.0
2	0.0347	0.0639	33.5	21.5	110°	2	1.0
K	0.0329	0.0473	0	-2	110°	1	—

Benzaldehyd tauscht nämlich bei 110°C. sein O-Atom ziemlich leicht gegen die des Wassers aus.

Versuch 2. Benzaldehyd. Da das Benzaldehyd in Wasser schwer löslich ist, wurde das Aldehyd zusammen mit schwerem Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr bei 110°C. verschiedene Zeiträume kräftig geschüttelt. Danach wurde das Wasser durch Abhebung von Aldehyd abgetrennt und auf ähnliche Weise wie beim Versuch 1 gereinigt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt, wo der mit K bezeichnete Versuch ein Kontrollversuch ist, der unter Verwendung des gewöhnlichen Wassers statt schweren Wassers durchgeführt wurde.

(7) Zeitliche Reihenfolge.

Tabelle 3. Benzoësäure.

Nr.	M_o	M_w	Δs_a in γ	Δs_e in γ	Temperatur °C.	Versuchsdauer in Stdn.	n
1	0.0338	0.0391	26	17	130°	2	0.61
2	0.0333	0.0428	44	27	130°	2	0.81
3	0.0328	0.0458	32	13	130°	5	2.0?
4	0.0315	0.0536	32	22	130°	5	0.78
K1	0.0333	0.0457	0	-4	130°	2	—
K2	0.0299	0.0571	0	-5	130°	2	—
5	0.0331	0.0444	35	33	130°	1	0.08
6	0.0327	0.0467	35	23	130°	5	0.75
K3	0.0339	0.0483	0	0	130°	5	—

Versuch 4. Bernsteinsäure. Die Versuchsanordnung sowie Versuchsbedingungen waren im grossen und ganzen dieselben wie beim letzten Versuch 3 mit Benzoësäure. Aber unter diesen Versuchbedingungen tauschte Bernsteinsäure alle ihre vier O-Atome ziemlich leicht gegen die des Wassers aus, wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist.

Tabelle 4. Bernsteinsäure.

Nr.	M_o	M_w	Δs_a in γ	Δs_e in γ	Temperatur °C.	Versuchsdauer in Stdn.	n
1	0.0411	0.0528	25	6	130°	2	4.0
2	0.0366	0.0431	25	4	130°	2	6.2
K	0.0410	0.0528	0	+1	150°	4	—
3	0.0361	0.0479	35	14	130°	1	1.9
4	0.0440	0.0462	35	8	130°	5	3.6

Versuch 5. Phenol. Die Abtrennung des schweren Wassers vom damit zusammengeschüttelten Phenol führten wir durch Abhebung aus. Aber weil das so abgeschiedene Wasser noch ziemlich beträchtlich von Phenol verunreinigt war, behandelten wir das Wasser mit alkalischem Permanganat zweimal nacheinander. Durch diese Behandlung wurde das Wasser praktisch vollkommen rein, wie der Kontrollversuch K in Tabelle 5 zeigt.

Das Hydroxylsauerstoffatom des Phenols ist diesem Versuch nach sehr schwer austauschbar und sogar nach 48-stündiger Erwärmung auf 100°C. liegt die gefundene Dichteabnahme des benutzten schweren Wassers kaum ausserhalb des Messfehlerbereiches.

Tabelle 5. Phenol.

Nr.	M_o	M_w	Δs_a in γ	Δs_e in γ	Temperatur $^{\circ}\text{C}$.	Versuchsdauer in Stdn.	n
1	0.0645	0.0540	40	39	100°	24	0.02
2	0.0704	0.0541	40	33	100°	48	0.16
3	0.0546	0.0478	40	35	100°	39	0.13
K	0.05	0.05	0	0	100°	24	—

Versuch 6. Maleinsäure und Fumarsäure. Da die Löslichkeit dieser beiden Säuren in Wasser auch bei 100° C. sehr gering war, benutzten wir bei der Ausführung des Austauschversuchs die in der nebenstehenden Abb. skizzierte Versuchsanordnung. Der dort gezeigte Apparat ist ganz aus Glas geblasen und das Reaktionsgemisch, das aus etwa 5 g. Säure und 1 c.c. schweren Wassers besteht, befindet sich am Boden des unteren geräumigen Teils A. Dieser Teil A wird zuerst von aussen durch das Kohlensäureschneegemisch gut abgekühlt, um dadurch das darin befindliche Reaktionsgemisch frieren zu lassen und der ganze Apparat durch die obere Mündung D gut evakuiert. Dann wird der Apparat an der Stelle D vom Vakuumapparat abgeschmolzen und das Kältebad um den unteren Teil A wird langsam durch das siedende Wasserbad gewechselt. Der durch diese Erwärmung von Reaktionsgemisch verdampfte schwere Wasserdampf geht durch den röhrenförmigen Teil B, der von aussen elektrisch erhitzt wird, zum Rückflusskühler C und das dort kondensierte Wasser kommt wieder bis zum unteren Teil A zurück. Auf diese Weise liess man eine bestimmte Menge schweren Wassers während der bestimmten Versuchsdauer über die im unteren Teil A befindliche und bis auf 100° C. erwärmte Säure zirkulieren. Die durch diese Versuchsanordnung gewonnenen Ergebnisse sind in Tabellen 6 und 7 zusammengestellt.

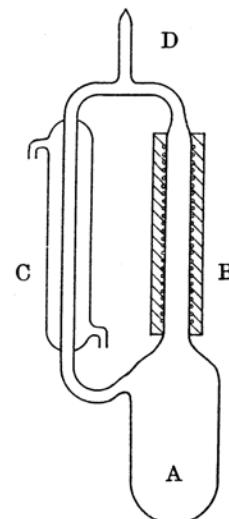


Abb. Austauschapparat
für schwer lösliche Substanzen.

Tabelle 6. Maleinsäure.

Nr.	M_o	M_w	Δs_a in γ	Δs_e in γ	Temperatur $^{\circ}\text{C}.$	Versuchsdauer in Stdn.	n
1	0.0438	0.0490	40	12	100°	20	2.6
2	0.0431	0.0486	40	6	100°	45	6.4
3	0.0397	0.0485	34	8.4	100°	10	3.7
K	0.044	0.055	0	0	100°	—	—

Tabelle 7. Fumarsäure.

Nr.	M_o	M_w	Δs_a in γ	Δs_e in γ	Temperatur $^{\circ}\text{C}.$	Versuchsdauer in Stdn.	n
1	0.0471	0.0558	40	18	100°	3	1.4
2	0.0460	0.0473	40	16	100°	45	1.5
K	0.043	0.053	0	-1	100°	20	—

Diesem Versuch nach tauschte Maleinsäure alle ihre vier O-Atome ziemlich leicht gegen die des Wassers aus. Dagegen wurde bei Fumarsäure unter genau denselben Versuchsbedingungen nur etwa eine Hälfte der O-Atome in einem Molekül durch die des Wassers ersetzt.

Versuch 7. Phthalsäure und Terephthalsäure. Dieser Versuch wurde unter Verwendung derselben Versuchsanordnung und unter denselben Versuchbedingungen wie beim letzten Versuch 6 ausgeführt. Die dadurch gewonnenen Ergebnisse geben wir in Tabelle 8 wieder.

Tabelle 8. Phthalsäure und Terephthalsäure.

Substanz	M_o	M_w	Δs_a in γ	Δs_e in γ	Temperatur $^{\circ}\text{C}.$	Versuchsdauer in Stdn.	n
Phthalsäure	0.0249	0.0501	40	37	100°	20	0.16
Terephthalsäure	0.0250	0.0521	40	35	100°	20	0.30

Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion. Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Ver- suchsnr.	Substanz	Versuchsbedingungen	Anzahl der austausch- baren O- Atome in einem Molekül ! n	Bemerkung
1	Glucose	100°C., 2 bis 48 Stdn.	1	teilweiser Austausch
2	Benzaldehyd	100°C., 1 bis 2 Stdn.	1	vollständiger Austausch
3	Benzoesäure	130°C., 2 bis 5 Stdn.	1	teilweiser Austausch
4	Bernsteinsäure	130°C., 2 bis 5 Stdn.	4	vollständiger Austausch
5	Phenol	100°C., 24 bis 48 Stdn.	0	fast kein Austausch
6	Maleinsäure	100°C., 10 bis 48 Stdn.	4	vollständiger Austausch
6	Fumarsäure	100°C., 3 bis 45 Stdn.	2	teilweiser Austausch
7	Phthalsäure	100°C., 20 Stdn.	0	fast kein Austausch
7	Terephthalsäure	100°C., 20 Stdn.	0	fast kein Austausch

Mit diesem verhältnismässig beschränktem Versuchsmaterial können wir natürlich nicht zu weitgehende Schlüsse ziehen. Aber wir wollen vorläufig die vorliegenden Versuchsergebnisse mit den veröffentlichten Daten von anderen Autoren vergleichen. Nach dem Versuch von Cohn und Urey,⁽²⁾ von Herbert und Lauder⁽³⁾ sowie von Roberts⁽⁴⁾ wurde gefunden, dass die Carbonylsauerstoffatome der Aldehyde und Ketone verhältnismässig leicht, dagegen die Hydroxylsauerstoffatome der Alkohole äusserst schwer austauschbar sind. Diesem Befund nach erscheint das eine leicht austauschbare O-Atom im Glucosemolekül (vgl. Versuch 1) höchstwahrscheinlich das Carbonylsauerstoffatom zu sein. Das vorliegende Versuchsergebnis 2, dass Benzaldehyd sein O-Atom ziemlich leicht gegen die des Wassers austauscht, hat den oben zitierten Befund von Urey und anderen Autoren über die aliphatischen Aldehyde auch für die aromatischen erweitert. Dagegen stimmt das nächste Versuchsergebnis 3, dass Benzoesäure durch 2 bis 5-stündige Erwärmung auf 130°C. ihre O-Atome nur teilweise (etwa die Hälfte ihrer O-Atome) gegen die des Wassers austauscht, nicht ganz mit dem veröffentlichten Resultat von Roberts⁽⁴⁾ überein. Dieser Forscher fand nämlich, dass die O-Atome der Benzoesäure schon durch 4-stündige Erwärmung bei 100°C. ohne jeden Zusatz restlos durch die des Wassers ersetzt werden.

Nach dem Versuch von Cohn und Urey sind die Carboxylsauerstoffatome mancher aliphatischen Carbonsäuren im allgemeinen nicht sehr leicht auszutauschen. Bernsteinsäure führte z.B., dem Versuch dieser

beiden Autoren nach, bei 25°C. sogar nach 44 Stunden keine Austauschreaktion aus. Der scheinbare Unterschied zwischen diesem Befund von Cohn und Urey und dem vorliegenden Versuchsergebnis 4, dass alle O-Atome der Bernsteinsäure durch 2 bis 5-stündige Erwärmung auf 130°C. verhältnismässig leicht ausgetauscht wurden, ist aber vom reaktions-kinetischen Gesichtspunkt nicht unbegreiflich, weil die Versuchstemperaturen in beiden Reihen der Versuche ziemlich beträchtlich untereinander verschieden sind. In der Tat erhielten wir auch bei unserem Versuch einen sicherlich kleineren Wert von n (etwa zwei), wenn die Versuchsdauer verhältnismässig kurz war (vgl. Versuch Nr. 3. in Tabelle 4). Cohn und Urey kamen weiter bei ihrem Versuch mit Phenol zu dem Ergebnis, dass diese Verbindung bei 25°C. sogar nach 44 Std. keine Austauschreaktion zeigt. Dieses Ergebnis wurde aber durch den vorliegenden Versuch 5 auch bei höherer Temperatur (100°C.) bestätigt. Das Phenolsauerstoffatom muss demnach als sehr schwer, vermutlich ebenso schwer wie das Alkoholsauerstoffatom, austauschbar betrachtet werden.

Das Ergebnis des Versuchs 6, dass die O-Atome der Maleinsäure viel leichter als die der Fumarsäure gegen die des Wassers ausgetauscht werden, ist insofern interessant, als diese beiden Säuren gegenseitig Stereoisomer sind, und zuerst ersuchten wir diesen Unterschied der Austauschbarkeit der O-Atome mit dem stereochemischen Strukturunterschied zu deuten. Wir können es uns z.B. so vorstellen, dass Maleinsäure (und Bernsteinsäure) ihre Carboxylsauerstoffatome unter Zwischenbildung der Anhydridmoleküle leichter als Fumarsäure gegen die des Wassers austauschen kann. Auf Grund dieser Vermutung untersuchten wir im nächsten Versuch 7 Phthalsäure und Terephthalsäure und zwar unter der Erwartung, dass die erstere die Austauschreaktion leichter als die letztere ausführen kann. Aber in Wirklichkeit fanden wir, wie aus Tabellen 7 und 8 ersichtlich, dass die Austauschreaktion für die beiden Säuren fast gleich so schwer ausführbar ist und in diesem Fall liegt die Annahme sehr nahe, dass diese schwere Austauschbarkeit grösstenteils auf die geringe Löslichkeit der beiden Säuren in Wasser zurückzuführen ist. Aus diesem Ergebnis kamen wir deshalb weiter zu dem Schluss, dass auch bei Malein- und Fumarsäure die Hauptursache für den Unterschied der Austauschgeschwindigkeit im Unterschiede der Löslichkeit zu suchen sein dürfte, obwohl auch die oben angegebene Möglichkeit der Zwischenbildung der Anhydridmoleküle nicht ganz ausgeschlossen werden kann. Dieser Schluss liegt, mindestens für den Fall mit Malein- und Fumarsäure, um so näher, als die Löslichkeit der Fumarsäure in Wasser nur etwa ein hunderstel der der Maleinsäure ist. Den Unterschied zwischen dem vorliegenden Versuchsergebnis mit Fumarsäure und dem von Cohn und

Urey,⁽²⁾ die fanden, dass diese Säure überhaupt keine Austauschreaktion ausführte, können wir vielleicht auch aus demselben Grunde erklären, weil die von ihnen benutzte Temperatur (25°C.) viel niedriger als die vorliegende (100°C.) lag.

Zum Schluss möchten wir der Nippon-Gakujutsu-Shinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung) sowie der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung unseren wärmsten Dank aussprechen.

*Siomi-Institut für physikalische
und chemische Forschung
und*

*Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Kaiserlichen Universität zu Osaka.*
