

### 413. Heinrich Goldschmidt: Untersuchungen über die Esterbildung.

(Eingegangen am 13. August.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass die Beschleunigung, welche die Esterbildung durch Zusatz stärkerer Säuren zu der Lösung der zu esterificirenden Säure in Alkohol erfährt, durch die Anwesenheit von Wasserstoffionen bedingt wird. Um dies durch neue Versuche weiter zu bestätigen, habe ich die

Verminderung der beschleunigenden Wirkung des Katalysators durch Zusatz gleichioniger Elektrolyten studirt. Gerade so, wie die invertirende Wirkung schwächerer Säuren durch Zusatz von Salzen dieser Säuren herabgesetzt wird, weil hierdurch die Dissociation der Säure zurückgedrängt wird, so muss auch beim Arbeiten in alkoholischer Lösung die Esterificirung verlangsamt werden, wenn die als Katalysator wirkende Säure in Gegenwart eines ihrer Salze einwirkt. Um dies zu prüfen, wurde die Esterificirung der Phenylelessigsäure durch Aethylalkohol unter Anwendung von Pikrinsäure mit und ohne Zusatz von pikrinsaurem *p*-Toluidin untersucht. Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie ich sie in der oben citirten Abhandlung beschrieben habe. Abgemessene Mengen titrirter alkoholischer Lösungen von Phenylelessigsäure, Pikrinsäure und von pikrinsaurem *p*-Toluidin (dieses lässt sich wie die freie Säure mit Baryt und Phenolphthaleïn titriren) wurden in einem 50 ccm fassenden Maasskolben gemengt, dann wurde mit Alkohol zur Marke aufgefüllt und die Mischung in gut verschliessbare Kölbchen gebracht, die in einem Wasserbadthermostaten auf 35° erwärmt wurden. Das allmähliche Verschwinden der Phenylelessigsäure wurde durch Titration herausgenommener Proben bestimmt. Die Berechnung erfolgte wieder nach der Formel

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}.$$

Die Lösungen waren in Bezug auf Phenylelessigsäure 0.2372 normal, so dass zur Neutralisirung der in 5 ccm enthaltenen Menge Phenylelessigsäure 11.86 ccm  $\frac{1}{10}$  norm. Barytlösung erforderlich waren. In obiger Gleichung ist demnach für *a* 11.86 einzusetzen. Die Normalität der Pikrinsäure in dem Gemenge betrug stets 0.0099. Bei Versuch 1 waren nur Phenylelessigsäure und Pikrinsäure im Alkohol gelöst, bei Versuch 2 und 3 ausserdem pikrinsaures *p*-Toluidin anwesend und zwar bei Versuch 2 0.0103 normal, bei Versuch 3 0.0206 normal.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 3218.

Versuch 1.

t in Stunden	a — x	k
2.3	10.73	0.0187
16.3	6.37	0.0166
21.9	5.39	0.0156
42.1	2.70	0.0152
65.0	1.31	0.0147

Versuch 2.

t in Stunden	a — x	k
16.3	8.59	0.0086
41.2	5.24	0.0086
64.8	3.43	0.0083
88.4	2.10	0.0085
113.0	1.42	0.0082

Versuch 3.

t in Stunden	a — x	k
18.2	8.79	0.0072
41.6	6.02	0.0071
65.3	4.18	0.0069
90.4	2.83	0.0069
118.3	1.96	0.0066

Bei der ersten Versuchsreihe fällt das continuirliche Sinken der k-Werthe auf. Dies rührt von der Wirkung des entstandenen Wassers auf den Katalysator her. Ich werde die Versuche, die ich hierüber angestellt habe und die noch nicht völlig abgeschlossen sind, später mittheilen. Als die wahrscheinlichste Zahl für die Constante ist die im Anfang gefundene, 0.0187, anzunehmen. Bei den Versuchen mit Zusatz von pikrinsaurem Toluidin nehmen die k-Werthe viel weniger ab. Dies dürfte wohl seinen Grund darin haben, dass mit der fortschreitenden Wasserbildung eine theilweise Spaltung des Pikrats in Toluidin und freie Säure Hand in Hand geht. Dadurch wird die Menge des Katalysators vergrößert und die Verringerung seiner Wirksamkeit durch die Anwesenheit des Wassers zum Theil compensirt.

Fasst man die Resultate zusammen, so hat man für die Esterificirung der Phenylelessigsäure in äthylalkoholischer Lösung bei 35° folgende Constanten:

	k
0.01 norm. Pikrinsäure . . . . .	0.0187
0.01 „ „ + 0.01 norm. pikrinsaures p-Toluidin	0.0086
0.01 „ „ + 0.02 „ „ „	0.0072

Die Geschwindigkeit der Esterbildung wird also durch den Zusatz eines Salzes, das von der als Katalysator wirkenden Säure derivirt, stark herabgemindert, und zwar um so stärker, je grösser die Concentration des Salzes ist. Damit ist ein neuer Beweis dafür geliefert, dass die katalytische Wirkung der Säuren bei der Esterbildung durch die Wasserstoffionen bedingt ist.

Eine Berechnung der Geschwindigkeitserniedrigung ist zur Zeit noch nicht möglich, da weder der Dissociationsgrad der Pikrinsäure in alkoholischer Lösung, noch der des pikrinsauren *p*-Toluidins unter denselben Verhältnissen bekannt ist. Noch sei erwähnt, dass ich auch geprüft habe, ob pikrinsaures *p*-Toluidin bei Abwesenheit von Pikrinsäure die Veresterung der Phenylelessigsäure beschleunigen kann. Es zeigte sich auch wirklich, dass eine 0.01 norm. Lösung des Salzes bei 35° eine Esterbildung hervorruft, wohl in Folge einer partiellen Spaltung in Säure und Basis, doch ist die Geschwindigkeit eine so kleine, dass sie gegenüber der durch die 0.01 norm. Pikrinsäure bewirkten nicht in Betracht fällt.

Die directe Esterbildung, ein Fall von Autokatalyse.

Ueber directe Esterbildung (ohne Zusatz einer als Katalysator wirkenden Säure) sind schon mehrfach Untersuchungen ausgeführt worden, doch hat man meist, um eine bequem messbare Geschwindigkeit zu erhalten, bei höheren Temperaturen gearbeitet. Nun habe ich die Beobachtung gemacht, dass eine alkoholische Lösung von Trichloressigsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Tagen merkliche Mengen von Trichloressigsäureäthylester enthält. Darum habe ich diese Säure als ein geeignetes Beispiel zum Studium der directen Esterificirung gewählt. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den früheren Versuchen, nur musste die Titration der Säure statt mit Barytwasser, mit  $\frac{1}{10}$  norm. Ammoniak vorgenommen werden, denn der Trichloressigsäureester wird so schnell verseift, dass man mit Barytwasser nicht arbeiten kann. Als Indicator diente eine Auflösung von gereinigtem Lakmus. Die Versuche wurden bei 25° vorgenommen. Zur Anwendung kamen drei verschiedene Concentrationen. Im Folgenden gebe ich die erhaltenen Resultate und die nach der Formel für die monomolekulare Reaction berechneten Werthe für *k*. Unter *a* ist die Anzahl der Cubikcentimeter Ammoniak zu verstehen, die zur Neutralisirung von 5 ccm der Lösung nöthig waren.

Normalität der Trichloressigsäure = 0.2412.

*a* = 12.06.

<i>t</i> in Stunden	<i>a</i> - <i>x</i>	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x)a}$
47.8	11.18	0.000685	0.00676
118	10.24	0.000601	0.00626
191	9.24	0.000605	0.00663
291	8.30	0.000557	0.00648
407.5	7.50	0.000506	0.00618
554	6.58	0.000475	0.00622
672	6.07	0.000444	0.00605

Normalität der Trichloressigsäure = 0.5208.  
a = 26.04.

t in Stunden	a - x	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x)a}$
24.8	23.92	0.00148	0.00689
51.1	22.17	0.00137	0.00657
72	20.68	0.00139	0.00687
120.5	18.39	0.00125	0.00662
168.5	16.45	0.00118	0.00666
240	14.41	0.00107	0.00643
313	12.93	0.00097	0.00622
408	11.53	0.00087	0.00593

Normalität der Trichloressigsäure = 0.7614.  
a = 38.07.

t in Stunden	a - x	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x)a}$
19	34.39	0.00232	0.00739
43.4	30.81	0.00212	0.00713
67.4	27.93	0.00200	0.00704
115	23.76	0.00178	0.00688
186.6	20.18	0.00148	0.00624
236	18.24	0.00136	0.00605
336	15.80	0.00114	0.00552
452.5	14.26	0.00097	0.00485

Normalität der Trichloressigsäure = 0.7652.  
a = 38.26.

t in Stunden	a - x	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x)a}$
23.5	33.73	0.00233	0.00747
46.5	30.43	0.00214	0.00727
75.2	27.00	0.00201	0.00725
119	23.57	0.00177	0.00684
168	20.94	0.00156	0.00643
216	18.56	0.00145	0.00642
268.5	17.22	0.00120	0.00604

Bei Betrachtung der Werthe für  $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$  fällt zunächst auf, dass dieselben nicht constant sind, sondern in allen Versuchsreihen sehr stark abnehmen. Dies könnte aber immerhin auf irgendwelche Störungen, wie sie bei Geschwindigkeitsmessungen häufig auftreten, zurückzuführen sein, und man brauchte darin noch keinen zwingenden

Grund zu sehen, die directe Esterbildung bei Anwesenheit eines grossen Alkoholüberschusses für eine andere als eine monomolekulare Reaction anzusehen. Dass aber die Constanten, die man beim Arbeiten mit verschiedenen Concentrationen findet, so stark von einander differiren und mit wachsender Concentration immer grösser werden, zeigt auf das Deutlichste, dass die Esterbildung anders aufgefasst werden muss. Es ist ja für die monomolekulare Reaction charakteristisch, dass die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge von der Concentration des sich umsetzenden Körpers unabhängig ist. Vergleicht man die Constanten, die sich für die ersten Zeitintervalle ergeben, so sieht man, dass sie ziemlich scharf den Concentrationen proportional sind, und schon dies deutet darauf hin, dass eine bimolekulare Reaction vorliegt. Noch deutlicher tritt dies hervor, wenn man die Versuchsergebnisse nach einer der Methoden untersucht, die die Zahl der Moleküle, welche sich an einer Reaction betheiligen, zu finden ermöglichen.

Van't Hoff<sup>1)</sup> hat zuerst gezeigt, dass man die Anzahl der an der Reaction betheiligten Moleküle  $n$  finden kann, wenn man die Reactionsgeschwindigkeit in zwei Versuchsreihen unter Anwendung zweier verschiedener Concentrationen  $C_1$  und  $C_2$  bestimmt. Er kommt zu der Formel:

$$n = \frac{\log \left( \frac{dC_1}{dt} : \frac{dC_2}{dt} \right)}{\log (C_1 : C_2)}.$$

Für  $\frac{dC_1}{dt}$  und  $\frac{dC_2}{dt}$  kann man das Verhältniss der Concentrationsabnahmen in dem ersten Zeitintervall zur Zeit einsetzen, für  $C_1$  und  $C_2$  die Mittelwerthe aus den Anfangsconcentrationen und den Concentrationen nach dem ersten Zeitintervall. Nimmt man in unserem Fall die ersten Intervalle der ersten zwei Versuchsreihen, so ist  $\frac{dC_1}{dt_1}$  dann  $\frac{2.12}{24.8}$ ,  $\frac{dC_2}{dt_2}$  ist  $\frac{0.88}{47.6}$ ,  $C_1$  ist 24.98,  $C_2$  ist 11.62. Man findet dann

$$n = \frac{\log (0.0855 : 0.0185)}{\log (24.98 : 11.62)} = 2.01.$$

Aehnliche Resultate erhält man, wenn man den ersten Werth der ersten oder zweiten Versuchsreihe mit den ersten Werthen der dritten oder vierten Reihe combinirt.

Eine etwas andere Formel zur Auffindung der Molekülzahl  $n$  hat A. A. Noyes<sup>2)</sup> entwickelt. Die Formel lautet:

$$n = 1 + \frac{\log (t_1 : t_2)}{\log (C_2 : C_1)}.$$

<sup>1)</sup> E. Cohen, Studien zur chem. Dynamik, S. 105.

<sup>2)</sup> l. c., S. 106.

Sind  $C_1$  und  $C_2$  die Anfangsconcentrationen, so bedeuten  $C_1'$  und  $C_2'$  die nach den Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  beobachteten Concentrationen, die beide derselbe Bruchtheil der zugehörigen Anfangsconcentration sein müssen. Ist z. B.  $C_1'$  die Hälfte von  $C_1$ , so muss  $C_2'$  so gewählt werden, dass es die Hälfte von  $C_2$  beträgt. Vergleicht man die erste und die zweite Versuchsreihe, so findet man, dass in der ersten nach 672 Stunden ( $C_1' = 6.07$ ) und in der zweiten nach 313 Stunden ( $C_2' = 12.93$ ) ziemlich genau die Hälfte der Säure umgesetzt ist. Man findet dann

$$n = 1 + \frac{\log(672 : 313)}{\log(12.93 : 6.07)} = 1.99.$$

Aehnliche Resultate ergeben sich, wenn man andere, einander entsprechende Werthe aus den verschiedenen Versuchsreihen mit einander combinirt.

Die Esterbildung ist demnach für diesen Fall unzweideutig als eine bimolekulare Reaction erkannt worden, und es handelt sich nun darum, zu erklären, wie eine solche hier möglich sein kann. Eine solche Erklärung findet sich, wenn man die Annahme macht, dass die Esterbildung durch Autokatalyse vor sich geht, d. h., dass die Wirkung der Säure auf den Alkohol unter dem Einfluss der von dem elektrolytisch dissociirten Antheil der Säure herrührenden Wasserstoffionen erfolgt. Hier liegt ein ähnlicher Fall vor, wie bei dem Uebergang von in Wasser gelösten Oxysäuren in Lactone, welche Reaction in Hinsicht auf ihre Geschwindigkeit von Henry<sup>1)</sup> untersucht worden ist.

Wenn man die Esterificirung unter Zusatz einer starken Säure ausführt, so ist die Geschwindigkeit der Umsetzung durch die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = (a - x) cm K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

gegeben, worin  $c$  die Concentration des Katalysators,  $m$  der Dissociationsgrad desselben und  $cm$  also die Concentration der Wasserstoffionen bedeutet.  $K$  ist die Geschwindigkeitsconstante für  $cm$  gleich eins. Hat man es aber mit einer Autokatalyse zu thun, so ist die Concentration der Wasserstoffionen gleich dem Product aus der jeweilig vorhandenen Concentration der Säure,  $a - x$ , mit  $m$ , dem Dissociationsgrad der Säure, sodass man also zur Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = (a - x)^2 m K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

gelangt.

Der Dissociationsgrad,  $m$ , ist bei einer schwachen Säure jedenfalls nicht constant, sondern wird mit zunehmender Verdünnung wachsen. Indessen erfolgt die Zunahme der elektrolytischen Dissociation in alkoholischen Lösungen nicht so rasch, als in wässrigen, wie dies

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 10, 116.

aus später mitzutheilenden Versuchen hervorgeht. Man kann daher, besonders wenn es sich um nicht zu grosse Concentrationsänderungen handelt,  $m$  constant setzen, ohne einen erheblichen Fehler zu begehen. Integriert man dann die Gleichung (2), setzt man  $mK$  gleich  $k$  und macht man die Anfangsbedingung, dass für  $t$  gleich null auch  $x$  gleich null ist, so erhält man

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a} \dots \dots \dots (3).$$

Dies ist aber die Gleichung für die bimolekulare Reaction. Berechnet man nach dieser Formel die Versuchsergebnisse, wobei für  $x$  und  $a - x$  die Anzahl Cubikcentimeter eingesetzt werden, während für  $a$  die Normalität der Säurelösung genommen ist, so erhält man die in den vierten Colonnen der Tabellen stehenden Werthe. Bei den schwächeren Concentrationen (0.2412 und 0.5208) stimmen die Werthe in beiden Reihen fast völlig überein. Man bemerkt indessen, dass die Constanten langsam abnehmen. Dies dürfte auf der Veränderung des Mediums, Verschwinden der Säure einerseits, Auftreten des Esters und vor Allem von Wasser andererseits beruhen. Dafür scheint mir auch der Umstand zu sprechen, dass bei der stärksten Concentration (0.7614, resp. 0.7652) die Constante im Anfang etwas grösser ist, als bei den schwächeren und hier auch erheblich rascher abnimmt. Jedenfalls ist die Uebereinstimmung eine viel bessere, als die beim Rechnen mit der monomolekularen Formel erzielte.<sup>1)</sup>

Der Nachweis, dass die directe Esterbildung als Autokatalyse zu betrachten ist, bietet nach verschiedenen Richtungen hin ein gewisses Interesse. So erklärt es sich nun z. B., warum in alkoholischen Salzsäurelösungen von starker Concentration die Chloräthylbildung mit deutlich merklicher Geschwindigkeit vor sich geht, während doch schwächere Salzsäurelösungen ihren Titer selbst nach sehr langer Zeit kaum verändern. In theoretischer Hinsicht dürfte das Hauptergebniss darin liegen, dass der Unterschied zwischen der directen und der indirecten (durch Zusatz einer stärkeren Säure beschleunigten) Esterbildung verschwindet. In beiden Fällen handelt es sich um die Reaction zwischen Säure und Alkohol unter Vermittlung von Wasserstoffionen. Während bei der indirecten Esterbildung die Concentration der Wasserstoffionen constant bleibt, denn die von der zu veresternden Säure herrührenden kommen in Folge des Rückgangs der Dissociation durch den Zusatz nicht in Betracht, ist bei der directen Reaction die Concentration des Katalysators variabel. Alle die Erklärungen, die man für die Wirkung der zugesetzten starken Säure aufzustellen für nöthig fand, wie »wasserentziehende Wirkung«, intermediäre Bildung eines Säurechlorids, An-

<sup>1)</sup> Vielleicht steht das abnorme Verhalten der concentrirteren Lösungen mit dem Auftreten von Doppelmolekülen zusammen. Vergl. darüber Nernst und Hohmann, Zeitschr. f. physikalische Chemie 11, 352.

lagerung und Wiederabspaltung von Salzsäure dürften dadurch hin-fällig werden.

Wenn man die früheren Arbeiten über Esterbildung durchgeht, so macht man die Wahrnehmung, dass darin schon Beobachtungen enthalten sind, die bei richtiger Interpretation zur Annahme der Autokatalyse bei der directen Esterbildung hätten führen müssen. E. Petersen<sup>1)</sup> hat in seiner Arbeit »die Reactions-geschwindigkeit bei der Methylesterbildung«, die trotz der unrichtigen, von ihm selbst nun verlassenen Vorstellung von der Wirksamkeit der Salzsäure durch die grosse Sorgfalt der Ausführung ihren Werth behält, auch einige Fälle der directen Esterbildung untersucht. Bleibt man bei den einbasischen Säuren, so findet man bei den Versuchen mit Ameisensäure bei 66° und bei denen mit Glycolsäure bei 100°, dass die nach der Formel für die monomolekulare Reaction berechneten Constanten je nach der angewandten Concentration verschieden ausfallen, rechnet man hingegen nach der Formel für die bimolekulare Reaction, so tritt eine gute Uebereinstimmung hervor. Ich gebe hier die erwähnten Versuche mit Ameisensäure, nach beiden Formeln berechnet, wieder:

Normalität der Ameisensäure = 0.2  
a = 29.6.

t in Minuten	a - x	$\frac{1}{t} \log_e \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$
20	24.6	0.0093	0.051
37	21.2	0.0090	0.054
53	19.0	0.0084	0.053
77	16.3	0.0078	0.053

Normalität der Ameisensäure = 0.1  
a = 32.45.

t in Minuten	a - x	$\frac{1}{t} \log_e \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$
15	29.7	0.0059	0.062
33	27.15	0.0054	0.059
53	25.85	0.0043	0.048
70	24.1	0.0043	0.050

Die Constanten differiren beim Rechnen nach der Formel für die bimolekulare Reaction in den einzelnen Versuchen wenig. Vor Allem ergeben sie sich unabhängig von der Concentration als nahezu gleich (0.053 bei der 0.2 normalen, 0.055 bei der 0.1 normalen Lösung im

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 385.



Mittel). Die Formel für die monomolekulare Reaction ergibt hingegen für die stärkere Lösung 0.0093 als Anfangswerth, für die schwächere 0.0059. Auch nehmen die nach dieser Formel berechneten Werthe mit der Zeit ziemlich stark ab. Demnach scheinen mir auch E. Petersen's Versuche für die Annahme der Autokatalyse beweisend zu sein.

Amsterdam, Universitätslaboratorium.

#### 414. Richard Willstätter: Ueber ein Isomeres des Cocaïns.

[Fünfte<sup>1)</sup> Mittheilung über »Ketone der Tropingruppe«.]

[Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. August.)

Aus dem Tropinon, dem bei gemässiger Oxydation von Tropin entstehenden Keton, lässt sich auf dem Wege der Blausäureanlagerung eine Reihe von Verbindungen darstellen, welche isomer sind mit den Spaltungsproducten des Cocaïns und mit diesem Alkaloid selbst.

Das in einer früheren Mittheilung beschriebene Tropinoncyanhydrin<sup>2)</sup> liefert nämlich bei der Verseifung eine wohlkrystallisirte, neutral reagirende Verbindung, welche die Zusammensetzung des Ecgonins ( $C_9H_{15}NO_3$ ) besitzt und im Gegensatz zu diesem das Carboxyl und Hydroxyl an das nämliche Kohlenstoffatom gebunden enthält. Für dieses Ecgoninisomere habe ich die Bezeichnung » $\alpha$ -Ecgonin« vorgeschlagen; in gleicher Weise (mittels der Cocaïnnomenclatur unter Voransetzung des Buchstabens » $\alpha$ «) mögen nun die davon abgeleiteten Derivate bezeichnet werden, um die Analogie mit dem Cocaïn und seinen Spaltungsproducten auszudrücken und gleichzeitig den Unterschied in der Constitution anzudeuten.

Aus dem  $\alpha$ -Ecgonin wurden durch Esterificirung und Benzoylirung mit Hülfe der Methoden, welche C. Liebermann und F. Giesel<sup>3)</sup> sowie A. Einhorn und O. Klein<sup>4)</sup> zum Aufbau des Cocaïns aus seinen Spaltungsproducten gedient haben,  $\alpha$ -Ecgoninmethylester, Benzoyl- $\alpha$ -Ecgonin und  $\alpha$ -Cocaïn dargestellt, ausgezeichnet krystallisirende Verbindungen, welche in vieler Hinsicht mit den entsprechenden Substanzen der Cocaïnreihe Aehnlichkeit zeigen. Die anästhetische Wirkung des Cocaïns scheint aber dem neuen Isomeren völlig zu fehlen.

<sup>1)</sup> Die vier ersten Abhandlungen: Diese Berichte 29, 393, 936, 1575, 1636.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1575. <sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 3196.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 21, 3335.