

Mitteilungen.

217. Bror Holmberg: Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung.

(Eingegangen am 21. Mai 1912.)

Die Frage, wie und warum Konfigurationswechsel bei Substitutionen an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom häufig eintritt, wurde bis jetzt ausschließlich organisch-präparativ in Angriff genommen. Da aber die Beantwortung dieser Frage augenscheinlich in nahem Zusammenhang mit den Vorstellungen steht, welche man sich über den Mechanismus des Substitutionsvorganges macht, so scheint es mir wichtig, auch physikalisch-chemische und dabei besonders kinetische Methoden heranzuziehen.

Zuerst wird man hierbei wohl daran denken, die Hydrolyse halogensubstituierter Säuren zu studieren. Auf diesem Gebiet sind freilich zahlreiche Mitteilungen schon längst, wie auch vor kurzem erschienen; da es mir aber nicht gelang, aus der Literatur allein bestimmte Anhaltspunkte herauszufinden, habe ich mich entschlossen, eigene praktische Erfahrungen zu sammeln. Messungen, welche ich in einem anderen Zusammenhang bald veröffentlichen werde, haben mich zu der Auffassung geführt, daß die Hydrolysen alkylsubstituierter Monohalogen-essigsäuren in neutralen oder alkalischen Lösungen über sehr unbeständige α -Lactone als Zwischenprodukte verlaufen. Wie Hj. Johansson, welcher sich auf meine Veranlassung mit der Zersetzung der Monobrombernsteinsäure beschäftigt, in einer ersten Mitteilung¹⁾ bemerkt hat, ist es wahrscheinlich, daß der Übergang dieser Säure in Äpfelsäure in alkalischer Lösung ein monomolekularer Vorgang ist. Dies kann in der Weise erklärt werden, daß sich zuerst auch hier ein Lacton (wohl am wahrscheinlichsten ein β -Lacton, Propiolacton- β -carbonsäure) bildet, welches dann sehr schnell durch das Alkali verseift wird.

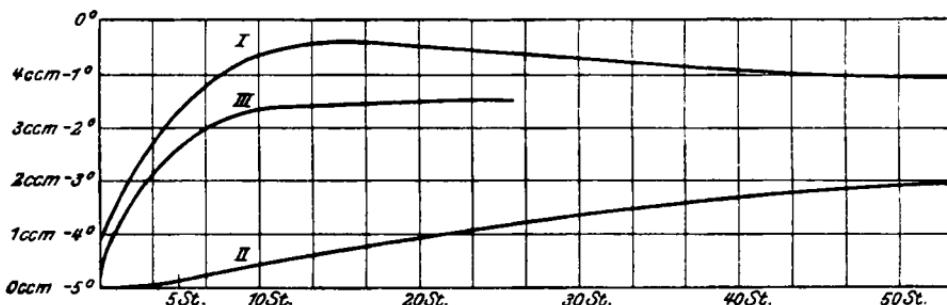
Von diesem Gedanken ausgehend, habe ich den folgenden Versuch angestellt. 5 g *l*-Brom-bernsteinsäure (aus Asparaginsäure, Stickoxyd und Brom) wurden mit Natronlauge genau neutralisiert und die Lösung mit Wasser zu 100 ccm verdünnt. Bei 25° wurden die Änderungen des Drehungsvermögens im 2-dm-Rohr bestimmt; dann wurde möglichst schnell nach einer Polarisationsbestimmung eine be-

¹⁾ Ph. Ch. 79, 628 [1912].

stimmte Menge, ca. 2 ccm, der Lösung mit 0.1-n. Kali und Phenolphthalein titriert. In einigen Fällen wurde die titrierte Lösung dann mit kohlensäurehaltigem Wasser entfärbt und so mit 0.1-n. Silbernitrat und Kaliumchromat titriert. Das Ergebnis geht aus der folgenden Tabelle hervor. Da die Messungen nicht momentan begonnen werden konnten, war die Lösung bei der Zeit Null der Tabelle schon ein wenig verändert.

| Zeit in Stunden | 0 | 1 | 2 | 3 | $4\frac{1}{2}$ | 6 | 8 |
|------------------|--------|--------|--------|--------|----------------|--------|--------|
| Drehung . . . | -4.17° | -3.57° | -2.97° | -2.50° | -1.82° | -1.42° | -0.92° |
| ccm Kali . . . | 0 | — | — | 0.05 | — | 0.23 | — |
| ccm Silberlösung | 0.34 | — | — | 2.01 | — | 2.86 | — |
| Zeit in Stunden | 10 | 13 | 22 | 33 | 46 | 102 | |
| Drehung . . . | -0.67° | -0.42° | -0.58° | -0.77° | -0.98° | -1.08° | |
| ccm Kali . . . | 0.42 | — | 1.01 | — | 1.86 | 2.61 | |
| ccm Silberlösung | 3.38 | — | 3.50 | — | — | — | |

Bequemer lassen sich die Verhältnisse überblicken, wenn die Messungen durch Kurven repräsentiert werden.

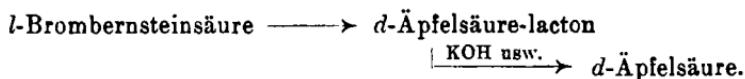


I. Drehungsänderung. II. Kalititrierung. III. Silbertitrierung.

Nach meiner Meinung sind die Messungen in folgender Weise zu interpretieren. Das *l*-Brombernsteinsäure-Anion zerfällt schnell in Brom-Ion und Propiolacton-carbonsäure-Anion, welch letzteres rechtsdrehend ist. In neutraler Lösung wird das Lacton nur sehr langsam hydrolysiert, aber in dem Maße, wie Äpfelsäure entsteht, katalysiert das Wasserstoff-Ion diesen Vorgang. Andererseits bewirkt das Wasserstoff-Ion, daß die weitere Lactonbildung aus der Brombernsteinsäure langsamer verläuft, und wenn zum Schluß hinreichend viel von dem rechtsdrehenden Lacton in die außerordentlich schwach drehende Äpfelsäure umgewandelt ist, beginnt die Linksdrehung dank der Gegenwart von unzersetzer *l*-Brombernsteinsäure wieder anzusteigen.

Schreiben wir die Säuren statt der Salze, so können wir die Schemata über Waldensche Umkehrungen bei der Einwirkung von

Basen auf Halogenbernsteinsäuren durch das folgende Glied komplettieren:



Nach verschiedenen Beobachtungen zu urteilen, ist das Äpfelsäure-lacton sehr unbeständig sowohl in alkalischen wie auch in sauren Lösungen, und ich glaube daher kaum, daß es gelingen wird, es zu isolieren, wenn nicht möglicherweise als Salz einer geeigneten Base. Jedenfalls erlaubt die obige Auffassung die Formulierung vieler neuen Fragestellungen, welche der experimentellen Prüfung zugänglich sind, und ich möchte die Fortsetzung der Untersuchung in verschiedenen Richtungen einige Zeit mir und meinen Mitarbeitern reservieren.

Lund, Universität, Mai 1912.

218. Theodor Curtius und Hartwig Franzen: Das Vorkommen von Formaldehyd in den Pflanzen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 17. Mai 1912.)

Nach der Baeyerschen Assimilations-Hypothese reduziert die Pflanze die Kohlensäure zunächst zu Formaldehyd und kondensiert diesen dann weiter zu Kohlehydraten. Um die Baeyersche Hypothese sicher zu stellen, ist es von besonderer Wichtigkeit, Formaldehyd in den Pflanzen nachzuweisen. An dahin zielenden Versuchen hat es nicht gefehlt. Meistens wurde versucht, diesen Aldehyd in den Pflanzen selbst oder in Pflanzendestillaten mit Hilfe von Farbenreaktionen aufzufinden; gelegentlich wurden auch Fällungsreaktionen verwendet.

Wir haben die sämtlichen Reaktionen, welche zum Nachweis des Formaldehyds in den Pflanzen versucht worden sind, nachgeprüft und namentlich das Verhalten anderer Aldehyde, welche ebenfalls schon in Pflanzen nachgewiesen wurden, gegenüber den verwendeten Reagenzien untersucht. Es zeigte sich hierbei, daß diese Aldehyde, namentlich der so allgemein verbreitete α,β -Hexylenaldehyd, zum Teil ganz ähnliche Reaktionen wie der Formaldehyd geben. Namentlich die Fällungsreaktionen traten mit diesem Aldehyd in genau derselben Weise wie mit dem Formaldehyd ein. Die Farbenreaktionen der in Betracht kommenden Aldehyde waren denen des Formaldehyds meistens sehr ähnlich. War dies nicht der Fall, so überdeckten sie