

**249. M. H. Palomaa und T. A. Siitonen: Studien über ätherartige Verbindungen, XVII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Zur Kenntnis der konstitutiven Faktoren bei der Veresterung und Verseifung.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]

(Eingegangen am 7. Mai 1936.)

In der vorigen Arbeit<sup>1)</sup> wurden die Geschwindigkeiten der reziproken, durch Salzsäure katalysierten Reaktionen,  $R.O.[CH_2]_n.CO_2H + CH_3.OH \xrightleftharpoons[k_v]{k_e} R.O.[CH_2]_n.CO_2.CH_3 + H_2O$ , in einer äquimolekularen Lösung von Wasser und Methylalkohol bei 15°, 25° und 35° ermittelt. Die Reaktivität wies in den Grenzen  $n = 1 - 4$  auch diesmal ein Minimum bei  $n = 2$  oder bei den  $\beta$ -Verbindungen auf. Es ging weiter hervor, daß die  $\alpha$ -Verbindungen ( $n = 1$ ) sich anomal zu den benutzten Lösungsmitteln verhalten und dadurch vielleicht das Minimum bei den  $\beta$ -Verbindungen bedingen.

Die vorliegende Mitteilung befaßt sich in erster Linie mit normalen Fettsäuren, mit Oxy- und Alkoxy-säuren und weiter mit dem Fall, daß die Anzahl der Sauerstoffatome in der Kette 2 oder 3 beträgt. Hierdurch soll u. a. die alte Frage berührt werden, inwieweit der Einfluß eines Atoms mittelbar durch die Kette oder unmittelbar durch den Raum<sup>2)</sup> ausgeübt wird.

Das Versuchsmaterial bestand aus Säuren folgender Typen:

- Diäther-säuren  $R.O.CH_2.CH_2.O.CH_2.CO_2H^3$  (Verbindungen I—IV in der Tabelle 1);
- Diäther-säuren  $R.O.CH_2.CH_2.CH_2.O.CH_2.CO_2H^4$  (V);
- Diäther-säuren  $R.O.CH_2.CH_2.O.CH(CH_3).CO_2H^5$  (VI);
- Triäther-säuren  $R.O.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.O.CH_2.CO_2H^6$  (VII);
- Oxy- bzw. Monoäther-säuren  $R.O.CH_2.CO_2H$  (VIII);
- Oxy- bzw. Monoäther-säuren  $R.O.CH_2.CH_2.CO_2H$  (IX);
- Fettsäuren  $R.CO_2H$  oder  $n-C_nH_{2n+1}.CO_2H$  (X—XVI).

Die Messung der Veresterungsgeschwindigkeit  $k_e$  und der Verseifungsgeschwindigkeit  $k_v$  geschah unter denselben Verhältnissen und nach demselben Verfahren, wie in der vorigen Arbeit<sup>1)</sup>. Die Resultate sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt. Die Konstanten  $k_e$  und  $k_v$  sind darin auf 1-n-Salzsäure reduziert und mit 1 Min. als Zeiteinheit berechnet angegeben<sup>6)</sup>.

Die Temperaturkoeffizienten der Veresterung sind durchgehend etwas niedriger als die der Verseifung. Sie nehmen, wie die Theorie auch voraussetzt, mit Erhöhung der Temperatur durchschnittlich ab. Die Koeffizienten der verschiedenen Verbindungs-Typen kommen einander nahe.

<sup>1)</sup> XVI. Mitteil.: Palomaa u. Tukkimäki, B. 68, 887 [1935].

<sup>2)</sup> vergl. van't Hoff, Ansichten über die organische Chemie, Bd. 2, S. 252 [Braunschweig 1881]; Baeyer, A. 258, 185 [1890]; Michael, Journ. prakt. Chem. 60, 327ff. [1899]; u. a. m. <sup>3)</sup> Palomaa u. Siitonen, B. 68, 3117 [1930].

<sup>4)</sup> Palomaa u. Toukola, B. 66, 1629 [1933].

<sup>5)</sup> Palomaa u. Järvenkylä, B. 65, 923 [1932].

<sup>6)</sup> Versuche, bei denen umgekehrt von den Methylestern ausgegangen wurde, führten zu übereinstimmenden Resultaten (s. d. Versuchsteil).

Tabelle 1.

Verbin- dung	Ty- pus	R	15°		25°		35°		$k_{e, 25}$	$k_{v, 25}$	$k_{e, 35}$	$k_{v, 35}$
			$k_e \cdot 10^4$	$k_v \cdot 10^4$	$k_e \cdot 10^4$	$k_v \cdot 10^4$	$k_e \cdot 10^4$	$k_v \cdot 10^4$	$k_{e, 15}$	$k_{v, 15}$	$k_{e, 25}$	$k_{v, 25}$
I	a	CH <sub>3</sub>	50.2	15.2	128	43.4	300	112	2.55	2.86	2.34	2.60
II	a	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	56.5	17.6	135	44.5	320	111	2.39	2.52	2.37	2.50
III	a	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	53.4	16.7	137	45.3	313	111	2.55	2.72	2.29	2.45
IV	a	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	55.1	16.9	138	46.5	309	109	2.50	2.74	2.26	2.29
V	b	CH <sub>3</sub>	40.7	12.0	100	33.1	246	85.9	2.46	2.76	2.46	2.60
VI	c	CH <sub>3</sub>	33.5	9.4	81.8	26.0	182	60.2	2.45	2.76	2.22	2.32
VII	d	CH <sub>3</sub>	54.4	18.0	136	46.2	316	118	2.49	2.57	2.33	2.55
VIII	e	H	72.3	20.5	181	56.0	409	133	2.53	2.73	2.26	2.38
IX	f	H	—	—	50.8	15.8	115	37.4	—	—	2.26	2.37
X	g	H	1280	347	2730	810	6030	1930	2.13	2.34	2.22	2.37
XI	g	CH <sub>3</sub>	95.5	16.9	221	44.5	484	102	2.37	2.61	2.19	2.31
XII	g	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	96.5	16.7	221	42.3	493	98.5	2.28	2.50	2.20	2.36
XIII	g	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	53.1	9.4	122	23.9	274	56.3	2.30	2.54	2.24	2.35
XIV	g	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	56.7	10.6	133	25.4	294	61.7	2.34	2.39	2.21	2.44
XV	g	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	53.2	10.0	134	24.9	295	59.5	2.52	2.49	2.20	2.39
XVI	g	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	54.4	8.7	125	22.5	272	54.1	2.30	2.60	2.18	2.39

Die Geschwindigkeitskonstanten der Veresterung  $k_e$  und der Verseifung  $k_v$  sind durch einen symbolischen Gang gekennzeichnet. Dies kommt z. B. bei den Fettsäuren (g) schön zum Ausdruck: Die Übergänge  $H \rightarrow (CH_3, C_2H_5) \rightarrow (n-C_3H_7, n-C_4H_9, \dots)$  erniedrigen die  $k_e$ - und die  $k_v$ -Werte im Verhältnis von rund 20 : 2 : 1 bzw. 30 : 2 : 1.

Die Veresterung und Verseifung der normalen Fettsäuren (g) sind, außer durch weitgehende Symbiose und annähernd gleichen Temperaturkoeffizienten, auch dadurch charakterisiert, daß sie, aus den Befunden bei Propionsäure und *n*-Buttersäure zu schließen<sup>1)</sup>, in normaler Weise von den reaktiven Lösungsmitteln Wasser und Methylalkohol beeinflusst werden. Daß die *n*-Fettsäuren, wie besprochen, je nach der Höhe der Reaktivität 3 scharf getrennte Gruppen bilden: 1) Ameisensäure (X), 2) Essigsäure und Propionsäure (XI, XII), 3) *n*-Buttersäure bis *n*-Heptylsäure (XIII—XVI), muß somit von anderen Faktoren bedingt sein. Auf Grund der Tabelle 2, die eine Zusammenstellung von Geschwindigkeitskonstanten einiger katalytischen (A) und unkatalytischen (autokatalytischen) Reaktionen (B) der *n*-Fettsäuren bzw. ihrer Derivate enthält, scheint der betreffende Faktor hauptsächlich in der ungleichen katalytischen Wirkung zu bestehen.

Aus einem Tatsachen-Material, das die Reihen 1 und 4 und einige andere Literatur-Angaben umfaßt, hat schon Michael<sup>7)</sup> gefolgert, daß bei der katalytischen Veresterung das Affinitätsverhältnis zwischen Katalysator und Säure der bestimmende Faktor ist, welcher den Einfluß, den die Konstitution auf die Reaktion zwischen Alkohol und Säure hat, völlig verdecken kann. Die neuen Reihen 2 und 3 schließen sich, was den

<sup>7)</sup> Michael, B. 42, 313 [1909]; s. auch Michael u. Oechslin, *ibid.*, 320.

Tabelle 2.

	R → H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>
A. Katalytisch (HCl):								
1) Veresterung von R.CO <sub>2</sub> H <sup>8)</sup>	1124	104	91.9	50.0	53.5	51.5	52.5	54.6
2) Veresterung von R.CO <sub>2</sub> H <sup>9)</sup>	1280	95.5	96.5	53.1	56.7	53.2	54.4	—
3) Verseifung von R.CO.O.CH <sub>3</sub> <sup>9)</sup>	347	16.9	16.7	9.4	10.6	10.0	8.7	—
B. Unkatalytisch:								
4) Veresterung von R.CO <sub>2</sub> H <sup>10)</sup>	100	71.9	66.7	53.9	—	53.6	—	50.0
5) Alkohololyse von R.CO.Cl <sup>11)</sup>	—	50.7	39.1	48.7	46.4	47.2	—	—

Gang der Konstanten betrifft, der älteren Reihe 1 nahe an, und die neue Reihe 5, deren Konstanten von Acetylchlorid (R = CH<sub>3</sub>) beginnend einander nahe kommen, zeigt den Unterschied zwischen den katalytischen und den unkatalytischen (direkten) Reaktionen noch deutlicher, als die alte Reihe 4.

Die Reihe 1 ist im Original<sup>7)</sup> weit länger. Bezeichnen wir die Säuren n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>.CO<sub>2</sub>H nach dem Alkyl kurz mit C<sub>n</sub>, also Ameisensäure mit C<sub>0</sub>, Essigsäure mit C<sub>1</sub> usw., so werden die zugehörigen Veresterungskonstanten in methyllalkoholischer Lösung in voller Ausstreckung durch die nachstehende Reihe 1a wiedergegeben. Die Zahlen der Reihe 1b beziehen sich ebenfalls auf die Veresterung in methyllalkoholischer<sup>12)</sup>, die Reihe 1c auf solche in äthylalkoholischer Lösung<sup>13)</sup>.

	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>17</sub>
1a).....	1124	104	91.9	50.0	53.5	51.5	52.5	54.6	53.6	51.8	52.9	52.5	49.7	53.7
1b).....	—	48.6	40.8	22.3	—	—	22.5	—	—	—	22.4	—	—	—
1c) etwa	550	21.8	15.4	7.64	7.76	7.81	7.70	7.96	7.76	—	7.62	—	—	—

Aus den Zahlenreihen 1a, 1b, 1c, 2 und 3 geht hervor, daß alle normalen Fettsäuren von der n-Buttersäure an dieselben oder fast dieselben Veresterungs- und deren Ester ebensolche Ver-

<sup>8)</sup> Sudborough u. Gittins, Journ. chem. Soc. London **93**, 210 [1908]. Es waren dabei: Medium absol. Methyllalkohol, Temperatur 15°, Zeiteinheit 1 Stunde.

<sup>9)</sup> Vorlieg. Mitteil., Tabelle 1: Temp. 15°, Zeiteinh. 1 Min., Medium Wasser-Methyllalkohol 1:1, Konstanten mit 10<sup>4</sup> multipliziert. In gleichen Einheiten ausgedrückt findet man, daß z. B. für die Ameisensäure (R = H) die Veresterungskonstante der Reihe 1 146-mal größer ist als die der Reihe 2.

<sup>10)</sup> Menschutkin, Journ. prakt. Chem. **25**, 194, 197 [1882]. Die Zahlen sind relative Größen mit Ameisensäure als 100.

<sup>11)</sup> nach Leimu, Dissert., Turku 1935; s. auch Palomaa u. Leimu (Vorläuf. Mitteil.), B. **66**, 813 [1933]. Die Zahlen beziehen sich auf 15° und sind hier mit 10<sup>4</sup> multipliziert angegeben. Als Alkohol wurde damals Äthylchlorhydrin und als Lösungsmittel Dioxan benutzt.

<sup>12)</sup> Goldschmidt u. Thuesen, Ztschr. physikal. Chem. **81**, 56 [1913]. Die Original-Zahlen sind mit 10 multipliziert.

<sup>13)</sup> Goldschmidt, Ztschr. Elektrochem. **17**, 684 [1911]. Anmerk. wie oben.

seifungskonstanten in saurer Lösung besitzen<sup>14)</sup>, und daß die Essigsäure und die Propionsäure mit den rund 2-mal höheren Konstanten und die Ameisensäure mit den noch viel höheren Konstanten besondere Gruppen bilden<sup>15)</sup>.

Zu den unkatalysierten oder direkten Reaktionen (Tab. 2, B) ist zu bemerken, daß die Bestimmungen minder zahlreich sind und eine geringere Anzahl höherer Homologen umfassen. Die Sonderstellung der Ameisensäure sowie die der Essigsäure und Propionsäure tritt weniger ausgeprägt (4) oder kaum merkbar (5) hervor.

Nach den Verbindungen mit normaler Kette von Kohlenstoffatomen betrachten wir solche, deren Kette ein Sauerstoffatom enthält. Die Tabelle 3 stellt eine Auswahl solcher Verbindungen mit den zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten dar. Diese sind bei 25°, teils in wäbr. Lösung (8, 11, 12, 13, 14), teils in äquimolekularem Wasser-Methylalkohol-Gemisch (6, 7, 9, 10) mit 1 Min. als Zeiteinheit ermittelt und auf 1-n. Salzsäure reduziert worden.

Tabelle 3.

Typus	Reihe	R → H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
e) R.O.CH <sub>2</sub> .CO <sub>2</sub> (H, CH <sub>3</sub> )	(6)	k <sub>e</sub> .10 <sup>4</sup>	181 <sup>16)</sup>	95.7	95.4	94.6	91.7 <sup>1)</sup>
	(7)	k <sub>v</sub> .10 <sup>4</sup>	56.0 <sup>16)</sup>	32.4	30.2	29.5	27.0 <sup>1)</sup>
	(8)	k' <sub>v</sub> .10 <sup>4</sup>	69.8 <sup>16)</sup>	37.3	36.8	35.7	33.4 <sup>17)</sup>
f) R.O.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CO <sub>2</sub> (H, CH <sub>3</sub> )	(9)	k <sub>e</sub> .10 <sup>4</sup>	50.8 <sup>16)</sup>	45.8	47.0	46.0	46.4 <sup>1)</sup>
	(10)	k <sub>v</sub> .10 <sup>4</sup>	15.8 <sup>16)</sup>	8.44	8.49	8.59	8.54 <sup>1)</sup>
i) R.O.CH <sub>2</sub> .O.CHO	(11)	k' <sub>v</sub> .10 <sup>4</sup>	16.2 <sup>16)</sup>	14.7 <sup>17)</sup>	—	—	— <sup>18)</sup>
	(12)	k' <sub>v</sub> .10 <sup>3</sup>	—	55.1	148	148	152 <sup>19)</sup>
j) R.O.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .O.CHO	(13)	k' <sub>v</sub> .10 <sup>3</sup>	12.1	12.1	12.4	12.2	— <sup>17)</sup>
m) R.O.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .O.CHO	(14)	k' <sub>v</sub> .10 <sup>3</sup>	15.3	15.1	15.8	15.6	— <sup>17)</sup>

Die angegebenen Oxy- und Alkoxy-säuren und deren Ester (e, f) und die Mono-ester und Äther-ester der Glykole (i, j, m) sind Spezialfälle der betr. größeren Gruppen



in denen R und R' Wasserstoff oder Alkyle, 1, 2, ..., h Ortsziffer in der Kette bedeuten. Mit Ortsziffer 1 ist das Atom, Kohlenstoff (p) oder Sauer-

<sup>14)</sup> Diese Regelmäßigkeit der Veresterungskonstanten wurde schon von Goldschmidt, l. c., betont.

<sup>15)</sup> Über die saure Verseifung der Fettsäure-ester in wäbriger Lösung findet man in der Literatur zahlreiche Angaben, die jedoch wegen der zunehmenden Schwerlöslichkeit der höheren Homologen ziemlich dürftig sind und oft erhebliche Differenzen untereinander aufweisen. Auch in diesem Falle gilt für C<sub>0</sub> die höchste, für C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> die mittlere Geschwindigkeit, doch so, daß die Größen-Ordnung C<sub>1</sub> > C<sub>2</sub> in C<sub>1</sub> < C<sub>2</sub> umgewandelt ist. Man hat z. B. für die Methylester von C<sub>0</sub> bis C<sub>3</sub> bei 25° die Verseifungskonstanten 0.145, 0.00680, 0.00724, 0.00444<sup>17)</sup>.

<sup>16)</sup> Diese Mitteilung.

<sup>17)</sup> Palomaa, *Annal. Acad. Scient. Fennicae (A)* 4, Nr. 2-[1913]; C. 1918 II, 1956.

<sup>18)</sup> Für die Verseifungskonstanten des Äthylesters der β-Oxy-propionsäure in wäbr. Lösung bei 25°, 35° und 45° findet Drushel, C. 1915 I, 527, die Werte 0.00162, 0.00409 und 0.00990. Daraus berechnet sich k<sub>35</sub>/k<sub>25</sub> = 2.52 und k<sub>45</sub>/k<sub>35</sub> = 2.42.

<sup>19)</sup> Palomaa u. Herna, B. 66, 305 [1933].

stoff (q), versehen, das an der Bindung CO—O teilnimmt und an der Seite des beeinflussenden Sauerstoffs (h) liegt. In der symmetrischen Stellung  $h = 4$  ruft der Sauerstoff ein relatives Reaktions-Minimum hervor<sup>1)</sup>17)19a).

Die Reaktivität u. a. folgender Kombinationen ist bekannt: p)  $n = 1, 2, 3, 4$ ; R und R' wie in der Tabelle; q)  $n = 1, 2, 3$ ; R wie in der Tabelle, R' = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Zusammenfassend kann man sagen, daß der Einfluß der verschiedenen Radikale R, wenn sie an Sauerstoff gebunden sind, nicht mehr so eindeutig ist, als wenn sie Bestandteile einer unverzweigten Kohlenstoffkette ausmachen.

Am einfachsten liegt die Sache für die Verbindungen der Typen j und m, in denen der Sauerstoff auf der Seite der Alkohol-Komponente in Abständen  $h = 4$  bzw.  $n = 2$  vorkommt, wobei sogar der Wasserstoff in seiner Wirkung den Alkylen gleichkommt. Wenn aber der Sauerstoff näher an die Ester-Funktion rückt (Typus i,  $h = 3$  bzw.  $n = 2$ ), tritt eine auffallende Veränderung ein. Die Verseifungsgeschwindigkeit wird beim Übergang Methyl → Äthyl auf etwa den 3-fachen Wert erhöht, um danach auf derselben Höhe zu verbleiben. Ähnlich den Formiaten verhalten sich die Acetate und Propionate<sup>17)</sup>. Eine weitere Veränderung besteht darin, daß die Temperaturkoeffizienten je nach den Alkylen mehr oder minder in die Höhe gehen<sup>20)</sup>. Derselben Größen-Folge CH<sub>3</sub> < C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ~  $n$ -C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> und zugleich hohen Temperaturkoeffizienten begegnet man bei der Hydrolyse der Acetale<sup>21)</sup>. Entsprechend ist die Größen-Folge CH(Alkyl)<sub>2</sub> < C(Alkyl)<sub>3</sub> mit erhöhten Temperaturkoeffizienten, die bei der Hydrolyse der Trialkyl-carbin-ester<sup>22)</sup> und Trialkyl-carbin-halogenide<sup>23)</sup> beobachtet worden ist. Diese Umstände scheinen dafür zu sprechen, daß in allen berührten Fällen ein analoger Reaktions-Chemismus infolge der vermehrten Carbierung des Methyls vorliegt<sup>24)</sup>.

Wenn sich der Sauerstoff auf der Seite der Säure-Komponente (Typus p) befindet, bemerkt man beim Übergang H → CH<sub>3</sub> in den Reihen 6, 7, 8 und 10 (Tabelle 3) eine starke, in den Reihen 9 und 11 eine schwache Erniedrigung der Reaktivität. Die weiteren Übergänge CH<sub>3</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> → ... sind bei den  $\alpha$ -Verbindungen ( $e, h = 3$ ) von fortwährender deutlicher Abnahme der Geschwindigkeit begleitet, welche dagegen bei den  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Verbindungen ( $h = 4, 5, 6$ ) ausbleibt<sup>1)</sup>17). Die Größen-Folge ist also durchgehend  $H > CH_3 \geq C_2H_5 \geq \dots$ . Die Temperaturkoeffizienten bleiben auf der für die Veresterung und Verseifung gewöhnlichen Höhe.

Dem Übergang H → CH<sub>3</sub> bei den  $\alpha$ -Verbindungen (Glykolsäure → Methoxy-essigsäure) entspricht, was die schroffe Abnahme der Reak-

<sup>19a)</sup> Palomaa, Annal. Acad. Scient. Fennicae (A) 10, Nr. 16 [1917]; C. 1918 I, 1144.

<sup>20)</sup> Palomaa u. Jaakkola, B. 67, 949 [1934]. Dasselbst auch Literatur.

<sup>21)</sup> Salmi, Dissertat., Turku 1932; Palomaa u. Aalto, B. 66, 468 [1933]. Palomaa u. Salonen, B. 67, 424 [1934].

<sup>22)</sup> Palomaa, Salmi, Jansson u. Salo, B. 68, 303 [1935]. Dasselbst Literatur bzw. Ausnahmen.

<sup>23)</sup> Hughes, Journ. chem. Soc. London 1935, 255; Journ. Amer. chem. Soc. 57, 708 [1935].

<sup>24)</sup> Auf näheres Eingehen auf die mit Verzweigung der Atom-Kette zusammenhängenden Faktoren wird in dieser Mitteilung verzichtet. — Betr. die theoretischen Erwägungen vergl. z. B. Hughes, l. c.

tivität ( $\sim 2:1$ ) und die Länge der Atom-Kette betrifft, der Übergang Propionsäure  $\rightarrow n$ -Buttersäure bei den Fettsäuren. Dies sei durch die nachstehende Zusammenstellung verdeutlicht. Darin bedeuten die beigefügten Zahlen die Geschwindigkeitskonstanten der Veresterung  $k_e$  und der Verseifung  $k_v$  in äquimolekularer Wasser-Methylalkohol-Lösung und der Verseifung  $k'_v$  in wässriger Lösung bei 25°.

$\overset{3}{\text{H. O.}} \overset{2}{\text{CH}_2} \overset{1}{\text{CO}_2}(\text{H, CH}_3)$	$k_e \cdot 10^4$	$k_v \cdot 10^4$	$k'_v \cdot 10^4$	$\rightarrow$	$\overset{4}{\text{CH}_3} \overset{3}{\text{O.}} \overset{2}{\text{CH}_2} \overset{1}{\text{CO}_2}(\text{H, CH}_3)$	$k_e \cdot 10^4$	$k_v \cdot 10^4$	$k'_v \cdot 10^4$
	181,	56.0,	69.8]			95.7,	32.4,	37.3];
$\overset{3}{\text{CH}_3} \overset{2}{\text{CH}_2} \overset{1}{\text{CO}_2}(\text{H, CH}_3)$	221,	42.3,	72.4]		$\overset{4}{\text{CH}_3} \overset{3}{\text{CH}_2} \overset{2}{\text{CH}_2} \overset{1}{\text{CO}_2}(\text{H, CH}_3)$	122,	23.9	44.4].
Differenz in %	+22	-25	+3			+27	-26	+19

Die Verlängerung der Atom-Kette um eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe setzt in diesen beiden Sonderfällen die Geschwindigkeit im Verhältnis rund 2:1 herab. Andererseits hat man bei gleichbleibender Kettenlänge, also beim Übergang  $\overset{3}{\text{O}} \rightarrow \overset{3}{\text{CH}_2}$ , das Verhältnis rund 1:1 der übereinander stehenden Konstanten. Die Differenzen, ausgedrückt in Prozenten, sind jedoch ziemlich groß und von ungleichen Vorzeichen. Am kleinsten sind sie für die Verseifung in wässriger Lösung (+3% und +19%), am größten für die Verseifung in der Wasser-Methylalkohol-Lösung (-25% und -26%). Die Verschiedenheit zwischen den  $\alpha$ -Oxy- und  $\alpha$ -Alkoxy-Verbindungen einerseits (C), und den Fettsäuren bzw. ihren Estern (D) andererseits, tritt noch deutlicher hervor, wenn man die Gleichgewichtskonstanten  $k_e/k_v = K$  und weiter die Konstanten-Verhältnisse  $k_v/k'_v$ , also die Relationen zwischen den Verseifungskonstanten in wässrig-methylalkoholischer und in wässriger Lösung, in Betracht zieht:

$$\text{C) } k_e/k_v \sim 3:1; \quad k_v/k'_v \sim 1:1. \quad \text{D) } k_e/k_v \sim 5:1; \quad k_v/k'_v \sim 1:2.$$

Die Relationen C gelten für alle bisher untersuchten  $\alpha$ -Oxy- und  $\alpha$ -Alkoxy-Verbindungen, die Relationen D wiederum u. a. für die untersuchten Fettsäuren, mit Ausnahme der Ameisensäure, für welche  $k_e/k_v \sim 3:1$  beträgt.

Die  $\beta$ -Oxy- und  $\beta$ -Alkoxy-Verbindungen stellen gewissermaßen einen mittleren Fall dar:

$\overset{4}{\text{HO.}} \overset{3}{\text{CH}_2} \overset{2}{\text{CH}_2} \overset{1}{\text{CO}_2}(\text{H, CH}_3)$	$k_e \cdot 10^4$	$k_v \cdot 10^4$	$k'_v \cdot 10^4$	$\rightarrow$	$\overset{5}{\text{CH}_3} \overset{4}{\text{O.}} \overset{3}{\text{CH}_2} \overset{2}{\text{CH}_2} \overset{1}{\text{CO}_2}(\text{H, CH}_3)$	$k_e \cdot 10^4$	$k_v \cdot 10^4$	$k'_v \cdot 10^4$
	50.8,	15.8,	16.2]			45.8,	8.44,	14.7].

Den  $\beta$ -Oxy-Verbindungen kommen folglich die Relationen C, den  $\beta$ -Alkoxy-Verbindungen die Relationen D zu. Die Verlängerung der Kette mit einem Glied setzt in diesem Falle nur den  $k_v$ -Wert im Verhältnis  $\sim 2:1$  herab.

In den obigen Relationen stecken offenbar mehrere Faktoren, die durch vergleichende Untersuchungen erkannt werden müssen. Man kann z. B. nach Reaktionen suchen, deren Geschwindigkeit durch Verlängerung der Atomkette um eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe auf die Hälfte erniedrigt wird. Einen solchen, baulich nahestehenden Fall stellt die Umsetzung der Ketone  $\text{C. CO. R}'$

mit Hydroxylamin in äthylalkoholischer Lösung dar<sup>25)</sup>. Die angegebenen Zahlen bedeuten umgesetzte Mengen in Prozenten nach 1 Stde. bei 0°.

R	R' → CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	n-C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>
CH <sub>3</sub> .....	76	79	75	—	76	—	70
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	—	44	44	—	—	—	—
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .....	—	—	33	37	—	—	—
n-C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> .....	—	—	—	—	—	43	—

Die Zahlen bilden also 2 Gruppen, die sich etwa wie 2:1 verhalten. Die höheren Zahlen werden durch die Gruppierung CH<sub>3</sub>.CO.R' bedingt, wo R' in weiten Grenzen variieren kann. Die niedrigen Zahlen bekommt man, wenn die Radikale R und R' dem Äthyl gleich oder größer sind. Als weitere Beispiele seien die Hydrolysenkonstanten bei 25° des Essigsäure-anhydrids (0.170) und des Propionsäure-anhydrids (0.0857)<sup>26)</sup> erwähnt, deren Verhältnis ebenfalls ~2:1 beträgt. Abweichend davon verhalten sich u. a. die Alkoholysen-Konstanten der entsprechenden Acylchloride und die Konstanten der direkten Veresterung der entsprechenden Säuren (Tabelle 2, Reihen 5 und 4).

Die Verlängerung einer Kohlenstoffkette, die eine Carbonyl-Gruppe enthält, ist somit im allgemeinen mit bedeutender Abnahme der Reaktivität verknüpft, wenn das Zukommen einer CH<sub>2</sub>-Gruppe unweit von dem Carbonyl geschieht. Eine weitere Verlängerung bis zu ganz hohen Werten übt wie die vorhandenen Zahlen ergeben, keine oder jedenfalls eine sehr kleine Wirkung aus. Im Einklang damit steht auch der Fall, bei welchem der Wasserstoff und die Alkyle an Sauerstoff gebunden sind, denn eine merkbare Abnahme der Reaktivität bei den Übergängen H → CH<sub>3</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> → ... findet nur statt, wenn das Sauerstoffatom in der Kette nahe der Carbonyl-Gruppe (in α-, ausnahmsweise in β-Stellung) steht (vergl. Tabelle 3, e und f).

Ein konstitutiver Faktor, der die Reaktivität bei größerer Entfernung beeinflusst, ist die Stellung des Sauerstoffs in der Atomkette. Wir wollen zunächst gemäß der schematischen Formel CH<sub>3</sub>.O<sup>h</sup><sub>1-2</sub>...CO(OH, OCH<sub>3</sub>, Cl) den Einfluß von 1 oder 2 Sauerstoffatomen in variierender Stellung h auf die Konstanten der Veresterung k<sub>e</sub>, der Verseifung k<sub>v</sub> bzw. k'<sub>v</sub> und der Alkohololyse k<sub>a</sub> bei 25° betrachten (Tabelle 4):

Typus p'): CH<sub>3</sub>.O<sup>h</sup>...CO<sub>2</sub>(H, CH<sub>3</sub>). Lösungsmittel Wasser-Methylalkohol im Molen-Verhältnis 1 : 1 in den Reihen 15 und 16, und Wasser in der Reihe 17. Katalysator Salzsäure<sup>17)</sup> <sup>27)</sup>.

Typus r): (H, CH<sub>3</sub>).O<sup>h</sup>...CO<sub>2</sub>(H, CH<sub>3</sub>). Oxalsäure-Reihe. Lösungsmittel Wasser-Methylalkohol im Molen-Verhältnis 1 : 0.446 in den Reihen 18 und 19. Katalysator Salzsäure<sup>17a)</sup>.

Typus s): CH<sub>3</sub>.O<sup>h</sup>...COCl, Methyläther-säurechloride. Alkohololyse mit Äthylenchlorhydrin in der Reihe 20 und mit Benzylalkohol in der Reihe 21, beide in Dioxan-Lösung<sup>19)</sup>.

<sup>25)</sup> Petrenko-Kritschenko u. Mitarbeiter, B. **34**, 1702 [1901]; A. **341**, 150 [1907]; B. **39**, 1452 [1906]. — Ruzicka u. Buijs, Helv. chim. Acta **15**, 8 [1932].

<sup>26)</sup> Verkade, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **35**, 79, 299 [1916].

<sup>27)</sup> Skrabal, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien **126**, 179 [1917]. Versuche mit Kohlen-säure-estern.

Tabelle 4.

Ty- pus	Reihe	h →	2	3(=α)	4(=β)	5(=γ)	6(=δ)	7(=ε)	8(=ζ)	9(=η)	10(=θ)	11(=ι)
	(15)	$k_0 \cdot 10^4$	—	95.7	45.8	116	127	—	—	—	—	—
p)	(16)	$k_v \cdot 10^4$	0?	32.4	8.44	23.6	25.3	—	—	—	—	—
	(17)	$k'_v \cdot 10^4$	0	37.3	14.7	34.2	39.4	—	—	—	—	—
	(18)	$k_0 \cdot 10^4$	—	41.0	17.1	25.8	65.7	74.7	78.3	81.0	77.3	65.3
r)	(19)	$k_v \cdot 10^4$	—	51.3	8.45	10.8	25.3	28.3	28.7	29.7	28.2	18.7
	(20)	$k_a \cdot 10^4$	0.011*)	45.0	63.3	219	125	—	—	—	—	—
s)	(21)	$k_a \cdot 10^4$	—	172	102	169	145	—	—	—	—	—

\*)  $C_2H_5 \cdot O \cdot COCl$  statt  $CH_3 \cdot O \cdot COCl$ .

In unmittelbarer Nähe zum Carbonyl ( $h = 2$ ) bewirkt der Sauerstoff ein absolutes Minimum sowohl der katalytischen (17) als der unkatalytischen (20) Reaktion, wogegen der Wasserstoff in derselben Stellung ein entsprechendes Maximum (vergl. die Ameisensäure und deren Ester in den Reihen 1, 1a, 1c, 2, 3 und 4 der Tabelle 2 usw.) zur Folge hat.

Vom Gesichtspunkt des Reaktions-Chemismus ist es von Interesse, daß 1) die Verlängerung der Alkylkette, wie aus der Alkoholysengeschwindigkeit der [Äther-kohlensäure]-chloride,  $R \cdot O \cdot COCl$ , hervorgeht<sup>10)</sup>, die Reaktivität auch in diesem Grenzfall erniedrigt, und zwar der Regel entsprechend verhältnismäßig stark, z. B. der Übergang  $CH_3 \rightarrow C_2H_5$  bei der Alkohololyse in Methylalkohol im Verhältnis 0.00396:0.00214  $\sim 2:1$ , und daß 2) die Temperaturkoeffizienten von normaler Größe sind, so daß beispielsweise bei der genannten Alkohololyse  $k_{25}/k_{15} \sim 2.5$  ist.

Die nächstfolgende Lage des Sauerstoffs,  $h = 3 (= \alpha)$ , ist durch 2 besondere Erscheinungen gekennzeichnet, die schon beim Vergleich der  $\alpha$ -Oxy- und  $\alpha$ -Alkoxy-Verbindungen (Relationen C) mit den Fettsäuren und deren Estern (Relationen D) erwähnt wurden. Mit welcher Genauigkeit die dort angegebenen Relationen  $k_0/k_v \sim 3:1$  und  $k_v/k'_v \sim 1:1$  für die Verbindungen  $R \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2(H, CH_3)$  zutreffen, geht aus folgenden Zahlen bei 25° hervor:

Reihe	R →	H	$CH_3$	$C_2H_5$	$n-C_4H_9$	$n-C_4H_9$	$i-C_4H_9$
(22)	$K = k_0/k_v$	3.24	3.13	3.16	3.24	3.28	3.09
(23)	$k_v/k'_v$	0.80	0.87	0.82	0.83	0.81	1.08

Bemerkenswerterweise sind die Zahlen in jeder der Reihen 22 und 23 von Wasserstoff bis  $n$ -Butyl gleich. Die vergleichshalber mitangeführte Iso-Verbindung mit  $R = i-C_4H_9$  weicht im Verhältnis der Verseifungskonstanten in wäßrig-methylalkohol. ( $k_v$ ) und in wäßriger ( $k'_v$ ) Lösung von den Verbindungen mit normalen Alkylen bzw. Wasserstoff deutlich ab. Hier wird nämlich durch Erhöhung des Molenbruchs des Wassers von 0.5 zu 1 die Verseifungsgeschwindigkeit umgekehrt etwas vermindert. Die Empfindlichkeit der  $\alpha$ -Verbindungen gegen die Reaktions-Partner zeigt sich weiter darin, daß die Alkohololyse der  $[\alpha$ -Alkoxy-säure]-chloride (s) das für die  $\alpha$ -Verbindungen gewöhnliche relative Maximum nicht bei Anwendung von Äthylen-chlorhydrin (20), wohl aber von Benzylalkohol (21) und Cyclohexanol, aufweist.

In der  $\beta$ -Stellung ( $h = 4$ ) ruft der Sauerstoff nahezu in allen untersuchten Fällen ein ausgeprägtes relatives Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit hervor. Diese besitzt bei den  $\beta$ -Sauerstoff-Verbindungen die Eigenschaft, sich annähernd wie die Molarität des reaktiven Lösungsmittels bzw. der Komponenten desselben zu verändern<sup>1)</sup>. Diesbezügliche Größen sowie die Gleichgewichtskonstanten zwischen Veresterung und Verseifung, alle bei 25°, stellen wir für die Verbindungen  $R.O.CH_2.CH_2.CO_2(H, CH_3)$  nachstehend zusammen:

Reihe	R $\rightarrow$	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
(24)	K = $k_o/k_v$	3.22	5.42	5.54	5.35	5.43	5.57
(25)	$k_v/k'_v$	0.98	0.57	(0.64)	—	—	—

Die  $\beta$ -Oxy-Verbindungen ( $R = H$ ) schließen sich hinsichtlich der beiden Größen den  $\alpha$ -Oxy- und  $\alpha$ -Alkoxy-Verbindungen nahe an, weichen aber von den letztgenannten dadurch ab, daß beim Übergang  $H \rightarrow CH_3, C_2H_5, \dots$ , wie schon bemerkt, nur die Verseifungsgeschwindigkeit in wäßrig-methylalkohol. Lösung ( $k_v$ ) im Verhältnis  $\sim 2:1$  herabgesetzt wird (s. Tabelle 3, Reihe 10). Für die  $\beta$ -Alkoxy-Verbindungen von  $R = CH_3$  bis  $R = i-C_4H_9$  sind die K-Werte innerhalb der Fehlergrenzen gleichgroß, und die  $k_v/k'_v$ -Werte gehorchen offenbar der Relation  $\sim 1:2$ , obwohl nur 2 Werte vorliegen und der zweite außerdem, was die Konstante  $k'_v$  betrifft, sich auf einen Äthylester bezieht. Die  $k_v$ -Werte sind nämlich nach der Tabelle 3, Reihe 10, in den Grenzen  $R = CH_3$  und  $R = n-C_4H_9$  praktisch identisch, und die  $k_v$ - und  $k'_v$ -Werte laufen in entsprechenden Fällen parallel.

Einen Vergleich mit denselben Größen der *n*-Fettsäuren bzw. deren Methylestern,  $R.CO_2(H, CH_3)$ , gibt folgende Zusammenstellung:

Reihe	R $\rightarrow$	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>15</sub>
(26)	K = $k_o/k_v$	3.35	5.00	5.36	5.11	5.24	5.40	5.51
(27)	$k_v/k'_v$	0.56	0.65	0.58	0.54	—	—	—

Die Verbindungen von  $R = CH_3$  aufwärts besitzen in den Reihen 24, 25, 26 und 27 gleiche K- und  $k_v/k'_v$ -Werte von  $\sim 5/1$  bzw.  $\sim 1/2$ , wogegen die  $\alpha$ -Oxy- und  $\alpha$ -Alkoxy-Verbindungen in den Reihen 22 und 23 die entsprechenden Relationen  $\sim 3/1$  bzw.  $\sim 1/1$  aufweisen. Die Anfangs-Glieder mit  $R = H$  weichen in dieser Hinsicht bei den  $\alpha$ -Sauerstoff-Verbindungen nicht von den übrigen ab, die der  $\beta$ -Sauerstoff-Verbindungen schließen sich bezüglich der beiden Werte, die Ameisensäure mit dem Methylester nur bezüglich des K-Wertes den  $\alpha$ -Sauerstoff-Verbindungen an.

Die Gliederung der Größen  $k_o/k_v$  und  $k_v/k'_v$  in 2 deutlich begrenzte Gruppen mit den Relationen  $k_o/k_v \sim 3:1$  bzw.  $\sim 5:1$  und  $k_v/k'_v \sim 1:1$  bzw.  $\sim 1:2$  weist darauf hin, daß irgendwelche Faktoren von stufenweisem Charakter vorliegen. Es ist offenbar verfrüht, bestimmte Ansichten über diese Faktoren zu äußern, gewisse Feststellungen zwecks Aufstellung einer Arbeits-Hypothese scheinen jedoch am Platze zu sein.

Wir stellen zunächst fest, daß die Relationen  $k_o/k_v \sim 5:1$  und  $k_v/k'_v \sim 1:2$  auch für die  $\gamma$ -Alkoxy-Verbindungen,  $R.O.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2(H, CH_3)$ , in den Reihen 28 und 29, und für die  $\delta$ -Alkoxy-Verbindungen,  $R.O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2(H, CH_3)$ , in den Reihen 30 und 31, ihre Gültigkeit behalten:

Reihe	R →	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
(28)	K = k <sub>0</sub> /k <sub>v</sub>	4.90	4.93	5.26	5.45
(29)	k <sub>v</sub> /k' <sub>v</sub>	0.70	0.73	—	—
(30)	K = k <sub>0</sub> /k <sub>v</sub>	5.00	5.01	—	—
(31)	k <sub>v</sub> /k' <sub>v</sub>	0.65	—	—	—

Die Zahlen in den Reihen 29 und 31 zeigen, daß die Einteilung der Größe  $k_v/k'_v$  in 2 Gruppen keine scharfe ist. Relativ hohe Werte hatten auch die Methylester der Essigsäure (0.65) sowie der  $\beta$ -Oxy-propionsäure (0.98) und der Isobutoxy-essigsäure (1.08). Nach den tatsächlichen Befunden spricht man also zutreffender von 2 Grenzfällen: In dem einen werden die Geschwindigkeit der sauren Verseifung und die Molen-Konzentration des reaktiven Lösungsmittels parallel verändert, in dem zweiten bleibt die erstgenannte unverändert. Die 2 Gruppen der  $k_e/k_v$ -Größe sind offenbar schärfer begrenzt.

Bei Anwendung dieser Größen als Einteilungs-Prinzip für die Säuren und Ester ergibt sich, daß die Kombinationen  $k_e/k_v \sim 3:1$  und  $k_v/k'_v \sim 1:1$  bzw.  $k_e/k_v \sim 5:1$  und  $k_v/k'_v \sim 1:2$ , vorherrschen, und zwar ist die erste Kombination nahezu ausschließlich den  $\alpha$ -Sauerstoff-Verbindungen eigen, die somit eine eigene Gruppe bilden. Der Ameisensäure und ihrem Methyl-ester kommt die gemischte Kombination  $k_e/k_v = 3.35 \sim 3:1$  und  $k_v/k'_v = 0.56 \sim 1:2$  zu, woraus folgt, daß die beiden Größen nicht untrennbar gekoppelt sind. Eine Verschiedenheit besteht schon darin, daß die  $k_e/k_v$ -Größe eine echte Gleichgewichtsgröße ist.

Nunmehr wollen wir die kinetischen Größen  $k_e$ ,  $k_v$  und  $k'_v$  neben den zusammengesetzten Größen  $k_e/k_v$  und  $k_v/k'_v$  in ihrer Abhängigkeit von der Stellung  $h$  des Sauerstoffs in der Atomkette betrachten, um dadurch womöglich einige Faktoren bei der Veresterung und Verseifung kennenzulernen.

Der Tabelle 4 ist zu entnehmen, daß die kinetischen Konstanten nach einem absoluten Minimum für  $h = 2$  ein relatives Maximum bei  $h = 3$  und ein ausgeprägtes relatives Minimum bei  $h = 4$  passieren, um bei  $h = 6$  bis 9 das Niveau der entsprechenden Konstanten der höheren Fettsäuren von  $n$ -Buttersäure an zu erreichen (vergl. hierzu die Tabelle 1 und die XVI. Mitteil., Tabellen 1 und 2) und danach von  $h = 9$  ab ganz deutlich abzunehmen.

Das relative Maximum bei  $h = 3$  ( $= \alpha$ ) ist mit der Kombination  $k_e/k_v \sim 3:1$  und  $k_v/k'_v \sim 1:1$  verknüpft. Die Veresterung ist mithin zugunsten der Hydrolyse um eine bestimmte Stufe herabgedrückt, und das Reaktions-Medium ist in irgendeine nahe Beziehung zum Substrat getreten, so daß die Menge des Mediums bzw. der Komponenten des Mediums in weiten Grenzen für die Verseifungsgeschwindigkeit belanglos ist. Da die  $k_e/k_v$ - und  $k_v/k'_v$ -Werte von Glykolsäure bis  $n$ -Butoxyessigsäure (Reihen 22 und 23) innerhalb der Versuchsfehler unverändert bleiben, kommt es auf die Löslichkeit und die Molekular-Größe nicht an. Die Beziehungen der  $\alpha$ -Sauerstoff-Verbindungen zum Medium tragen folglich das Gepräge einer relativ festen Bindung. Was die katalytisch beeinflussten kinetischen Größen  $k_e$ ,  $k_v$  und  $k'_v$  betrifft, sind sie alle, am meisten natürlich die Verseifungs-Konstanten, erhöht.

Die Frage, ob die obigen  $k_e/k_v$ - und  $k_v/k'_v$ -Werte ohne weiteres höhere Reaktionsgeschwindigkeiten bedeuten, ist auf Grund der Befunde bei  $\beta$ -Oxypropionsäure und ihrem Methylester (Tabelle 3, f) zu verneinen, da im Verhältnis zu den Geschwindigkeitskonstanten der übrigen  $\beta$ -Sauerstoff-Verbindungen nur die Verseifungskonstante  $k_v$  erheblich, die anderen aber schwach erhöht sind. Der Fall der Ameisensäure unter den  $n$ -Fettsäuren (Reihen 26 und 27) zeigt überdies, daß eine Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der Verseifung und hohe Geschwindigkeitskonstanten möglich sind, ohne daß eine Veränderung im Verhalten zum Medium bezüglich der  $k_v/k'_v$ -Größe eintritt.

Als Kennzeichen des relativen Maximums der  $\alpha$ -Sauerstoff-Verbindungen bleibt somit das abweichende Verhalten aller dieser Verbindungen zum Reaktions-Medium, wie sie in der Relation  $k_v/k'_v \sim 1:1$  zum Ausdruck kommt, übrig. Durch diese Anomalie ist das Auftreten des relativen Minimums bei den  $\beta$ -Sauerstoff-Verbindungen einigermaßen erklärlich geworden, denn mit Ausnahme der  $\alpha$ -Verbindungen werden ja die Veresterungs- und Verseifungskonstanten um so mehr vermindert, je näher der Sauerstoff an die Reaktions-Stelle heranrückt. Aber die Frage, weshalb die Anomalie eben in der  $\alpha$ -Lage bewirkt wird, bleibt offen. Dazu wollen wir einige Ansichten äußern, die als Arbeits-Hypothesen anzusehen sind<sup>28)</sup>.

Man kann sich vorstellen, daß die Verseifung eines Esters und umgekehrt die Veresterung einer Säure in gleicher Weise, wie nachweislich so viele andere Reaktionen, in mehreren Stufen verlaufen. Eine von diesen Stufen bestehe in der Bildung eines Zwischenstoffs aus der reagierenden Substanz und dem Reaktions-Medium. Bei den  $\alpha$ -Sauerstoff-Verbindungen ( $h = 3$ ) muß, wie die mehrmals erwähnte Relation  $k_v/k'_v \sim 1:1$  zeigt, die Neigung wenigstens zur Wasser-Bindung sehr ausgeprägt sein. Diese Stufe leistet einen entsprechend kleinen Widerstand gegen die Reaktion, deren Geschwindigkeit also von anderen Faktoren bestimmt wird. Bei den Kohlensäure-Derivaten mit  $h = 2$  ist diese Neigung, nach dem geringen Hydratations-Grad der Kohlensäure zu schließen, besonders schwach entwickelt; das beobachtete absolute Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit dürfte hauptsächlich dadurch bedingt sein.

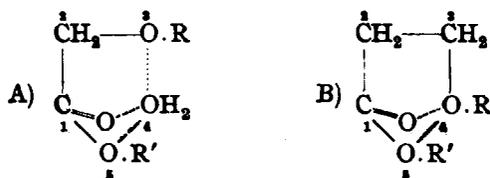
Schroffe Abstufungen chemischer Eigenschaften, wie sie von Sauerstoff in den Stellungen  $h = 2, 3$  und  $4$  bewirkt werden, setzen offenbar sehr wirksame Faktoren voraus. Ein solcher Faktor, der sich eben auf einem beschränkten und verhältnismäßig kurzen Abstand in der Atomkette geltend macht, ist die Ring-Bildung. Wir führen versuchsweise den Begriff „Ringe höherer Ordnung“ ein<sup>29)</sup>, und verstehen damit die oft diskutierten Ring-Bildungen, die von Partial- oder Nebervalenzen vermittelt werden sollen<sup>30)</sup> und demgemäß mit den Erscheinungen der Assoziation, Komplex-Bildung und dergl. nahe verwandt sind.

<sup>28)</sup> vergl. die Arbeiten in der Fußn. 17, in denen auch auf die Literatur hingewiesen ist; s. weiter z. B. Skrabal, Monatsh. Chem. **63**, 252 [1933].

<sup>29)</sup> Also entsprechend, wie man nach einer von Berzelius herrührenden und von A. Werner acceptierten Ausdrucksweise Verbindungen von erster und höherer Ordnung kennt.

<sup>30)</sup> Es sei auf die Arbeiten von Thiele, Hantzsch u. a., weiter auf Sammelwerke (z. B. Kauffmann) verwiesen.

Die Bildung eines bevorzugten 5-Rings höherer Ordnung zwischen den  $\alpha$ -Sauerstoff-Verbindungen und dem reaktiven Medium (Wasser) kann etwa in folgender Weise veranschaulicht werden (A):



Das Bestreben zur Absättigung unter Bildung eines 5-Ringes hat zur Folge, daß gewisse Atome der Reaktions-Partner „in innigsten Zusammenhang kommen“ (Kekulé, Lehrb. I, S. 142). Die Menge des Partners im Überschuß spielt daher eine um so kleinere Rolle, je weiter das Gleichgewicht zugunsten dieser Ring-Bildung verschoben ist.

Bei den  $\beta$ -Sauerstoff-Verbindungen kann dagegen, wie das Formel-Bild B zeigt, ein 5-Ring entstehen, ohne daß das Medium daran teilnimmt. Die Ring-Bildung leistet in diesem Falle umgekehrt einen Widerstand gegen die Anlagerung des Reaktions-Mediums, und zwar um so mehr, je beständiger der Ring-Schluß ist.

Aus den  $\gamma$ - und  $\delta$ -Verbindungen können entsprechend 6- und 7-Ringe ohne Mitwirkung des Mediums gebildet werden. Die Hemmung der Reaktivität soll in der Richtung  $\beta > \gamma > \delta$  abnehmen, was tatsächlich zutrifft. Durch Hinzukommen eines zweiten Sauerstoffatoms werden, wie die Zahlen für die Oxalsäure-Reihe (Tabelle 4, Reihen 18 und 19) aufweisen, die Differenzen vergrößert, doch so, daß die  $\gamma$ -Verbindungen den  $\beta$ -Verbindungen nahe kommen. Das bedeutet also, daß die Bildung eines 6-Rings höherer Ordnung durch 2 Sauerstoffatome sehr befördert wird. — Die merkwürdige Abnahme der Reaktivität von  $h = 9$  aufwärts weist ebenfalls auf sterische Faktoren hin: Der Fall kann hier nicht näher erörtert werden, weil das Tatsachen-Material zu dürftig ist. Daß etwas Eigentümliches eintritt, geht daraus hervor, daß mit Abnahme der Reaktivität das Gleichgewicht zwischen Veresterung und Verseifung sehr beträchtlich zugunsten der erstgenannten verschoben wird.

Um auch die feineren Züge der Reaktivität im Lichte der angenommenen Ringe höherer Ordnung zu betrachten, müssen wir zwischen dem Einfluß des Wasserstoffs und dem der Alkyle unterscheiden. Diese sind in den Formeln A und B mit R und R' bezeichnet und spielen somit, wenn sie Alkyle sind, die Rolle der Seitenketten. Einen Einfluß in gleicher Richtung, wie der bei den Äther-lactonen<sup>31)</sup> gefundene, kann man darin erblicken, daß das Gleichgewicht in äquimolekularem Gemisch von Wasser und Methylalkohol weit auf der Seite der Ester (R = CH<sub>3</sub>) liegt, und daß die Geschwindigkeit der Veresterung und der sauren Verseifung der Alkoxy-Verbindungen (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>...) niedriger ist als die der Oxy-Verbindungen (R = H), und zwar wird auch in vorliegendem Falle die Geschwindigkeit der sauren Verseifung mehr herabgedrückt als die der Veresterung.

<sup>31)</sup> Hollo, B. 61, 895 [1928]; Palomaa, Salmi u. Wallin, B. 68, 609 [1935].

Die Herabsetzung der Geschwindigkeit der Veresterung und der sauren Verseifung kann man sich in der Weise vorstellen, daß durch die Seitenketten, welche die Neigung zur Ring-Bildung im allgemeinen vermehren, eine entsprechend größere Absättigung des Systems und Festigkeit der an der Ring-Bildung teilnehmenden Bindungen und umgekehrt eine Abschwächung der außerhalb liegenden unmittelbaren Bindungen erfolgen. Hierdurch ergibt sich eine plausible Erklärung dafür, daß der geringeren Reaktivität bei der sauren Verseifung eine größere bei der alkalischen Verseifung<sup>32)</sup> sowie erhöhte elektrolytische Dissoziation entsprechen. Diese Schlußfolgerung über die Stärke der Bindungen in und außerhalb der Ringe stimmt somit, was die Angriff-Stellen dieser Vorgänge in der Atomkette betrifft, mit der allgemeinen, schon von van't Hoff<sup>33)</sup> ausgesprochenen Auffassung überein.

Auf Grund des Tatsachenmaterials in der Tabelle 1 für die Typen a, b, c und d ziehen wir zum Schluß solche Fälle in Betracht, in denen 2 oder 3 Sauerstoffatome an verschiedenen Stellen h, h' und h'' der Kette vorkommen. Wir beschränken uns auf die Methoxy-Verbindungen ( $R = CH_3$ ) und stellen für diese die Konstanten  $k_e$ ,  $k_v$  und  $k_e/k_v$  bei 25° in der folgenden Tabelle zusammen:

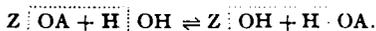
Tabelle 5.

		Schema: (H, CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C...O...O...O...O.CH <sub>3</sub>					
		l	h	h'	h''		
Typus	Reihe	h	h'	h''	$k_e \cdot 10^4$	$k_v \cdot 10^4$	$k_e/k_v$
a)	(32)	3 (= $\alpha$ )	6 (= $\delta$ )	—	128	43.8	2.92
b)	(33)	3 (= $\alpha$ )	7 (= $\epsilon$ )	—	100	32.1	3.12
c)	(34)	3 (= $\alpha$ )	6 (= $\delta$ )	—	81.8	26.0	3.15
d)	(35)	3 (= $\alpha$ )	6 (= $\delta$ )	9 (= $\tau$ )	136	46.2	2.94
g)	(36)	4 (= $\beta$ )	—	—	45.8	8.44	5.43
p')	(37)	5 (= $\gamma$ )	—	—	116	23.6	4.91
p')	(38)	6 (= $\delta$ )	—	—	127	25.3	5.02
e)	(39)	—	—	—	221	42.3	5.36
e)	(40)	—	—	—	122	23.9	5.10
e)	(41)	—	—	—	125	22.5	5.56

Die Mono-, Di- und Triäther-Verbindungen a, b, c und d (Reihen 32—35) mit Sauerstoff in  $\alpha$ -Stellung haben alle das gemein, daß die Gleichgewichtskonstante  $K = k_e/k_v$  trotz den erheblich variierenden Geschwindigkeitskonstanten der Veresterung  $k_e$  und der Verseifung  $k_v$  einen annähernd gleich großen Wert etwa 3 besitzen. Dieser gemeinsame Zug der  $\alpha$ -Oxy- und  $\alpha$ -Alkoxy-Verbindungen gilt auch für den Typus  $R.O.CH_2.CO_2(H, CH_3)$  in der in der Reihe 22 angegebenen Ausdehnung. Die dort angeführten K-Werte sind innerhalb den Fehler-Grenzen als identisch anzusehen.

<sup>32)</sup> Palomaa, *Annal. Acad. Scient. Fennicae (A)* **5**, Nr. 4 [1914].

<sup>33)</sup> Nach der van't Hoff'schen Ansicht, Vorlesungen über theoret. und physikal. Chemie, 3. Heft, S. 129 [1900], über saure Verseifung wären die Vorgänge wie folgt zu bezeichnen:



Vergl. v. Euler, *B. 33*, 3204 [1900]; *Ztschr. physikal. Chem.* **36**, 409 [1901]; Holmberg, *B. 45*, 2997 [1912]; u. a. m.

Ebenso bemerkenswert ist, daß bei Verschiebung des Sauerstoffs in die zunächst höhere  $\beta$ -Stellung ( $h = 4$ ) die Sachlage sprungweise verändert wird, indem der  $K$ -Wert in die Höhe (um rund 5) springt (Reihe 36), und auf dieser Höhe weiterhin ( $h = 5, 6$ ) verbleibt (37, 38). Diese Höhe der  $K$ -Werte gilt auch für die normalen Fettsäuren und deren Methylester ( $e$ ), wie die beispielsweise angegebenen Zahlen 5.36 für die Propionsäure (39), 5.10 für die  $n$ -Buttersäure (41) und 5.56 für die  $n$ -Heptylsäure (42) zeigen. Wenn man das Variieren der  $k_e/k_v$ - und  $k_v/k'_v$ -Werte der Fettsäuren durch eine Ring-Bildung höherer Ordnung erklären will, so stößt man hierbei auf die Krafftsche Hypothese von der ringförmigen Konfiguration offener Ketten<sup>84</sup>). Die Ameisensäure mit  $K = 3.35$  schließt sich in dieser Hinsicht den  $\alpha$ -Sauerstoff-Verbindungen an. Die Essigsäure mit dem relativ niedrigen Wert  $K = 5.00$  und dem relativ hohen Wert  $k_v/k'_v = 0.65$  nähert sich den  $\alpha$ -Sauerstoff-Verbindungen, allerdings in geringem Maße. Die Propionsäure bildet einen 5-Ring, und die  $n$ -Buttersäure besitze dieselbe Konfiguration zuzüglich einer Seiten-Kette, die aus einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe besteht, welche die Reaktivität erniedrigt, die elektrolytische Dissoziation aber umgekehrt etwas erhöht, usw.

Was den Gesamt-Einfluß anbelangt, den mehrere an verschiedenen Stellen in der Kette befindlichen Sauerstoffatome ausüben, so ist folgendes zu bemerken:

Die Gleichgewichtslage zwischen Veresterung und Verseifung solcher Verbindungen, die neben einem  $\alpha$ -ständigen Sauerstoffatom auch andere gelegene enthalten, hängt von dem erstgenannten ab; sie wird durch Hinzukommen von 6 ( $= \delta$ )-, 7 ( $= \epsilon$ )- und 9 ( $= \eta$ )-ständigen Sauerstoffatomen nicht verändert (Tabelle 5). Ebensovwenig werden die Temperaturkoeffizienten der beiden reziproken Reaktionen beeinflußt (Tabelle 1). Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden dagegen erhöht, und zwar mehr durch ein 6- als durch ein 7-ständiges Sauerstoffatom und noch mehr durch 6- und 7-ständige Atome zusammen genommen (Tabelle 5, 26, 22, 23, 25): Dies widerspricht insoweit den Befunden bei den einfacheren Verbindungen (Tabelle 4), als die Veresterung und die Verseifung in saurer Lösung von Sauerstoff im allgemeinen um so mehr verzögert wird, je kürzer der Abstand zur reaktiven Funktion ist.

Der Einfluß zweier Sauerstoffatome auf die Reaktivität ist folglich grundverschieden, je nachdem 2 Atome aus gleicher, oder ob sie aus ungleicher Entfernung in der Kette die reaktive Funktion beeinflussen. Im ersten Falle behält der verstärkte Gesamt-Effekt die Richtung des Einzel-Effekts bei, wie ein Vergleich der Zahlenreihen 15, 16 und 17 mit 18 und 19 (Tabelle 4) zeigt. Im letzteren Falle wird der verzögernde Einzel-Effekt des ersten Sauerstoffatoms in einen begünstigenden Gesamt-Effekt verwandelt, und noch in der hohen 9 ( $= \eta$ )-Stellung wirkt ein drittes Sauerstoffatom in gleicher Richtung. — Die geringe Reaktivität des Typus  $c$  (Tabellen 1 und 5) wird durch ein  $\alpha$ -substituiertes Methyl, also durch Verzweigung der Kette, bedingt.

Wenn man im Lichte des Gesagten die oft diskutierte Frage berühren will, inwieweit der Einfluß eines Molekül-Bestandteils auf die Reaktivität

<sup>84</sup>) Krafft, Organ. Chem., 1. Aufl., S. 377, 380; Journ. prakt. Chem. [2] **62**, 81 [1900]; vergl. dagegen Petrenko-Kritschenko, A. **342**, 51 [1905].

mittelbar durch die Atom-Kette oder unmittelbar durch den Raum stattfindet, so liegt wohl die Annahme am nächsten, daß der reaktionsbefördernde Gesamt-Einfluß zweier oder mehrerer an verschiedenen Stellen der Kette gelegenen Sauerstoffatome hauptsächlich von der Atomkette vermittelt wird.

### Beschreibung der Versuche.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Veresterung  $k_e$  und der Verseifung  $k_v$  sowie die Gleichgewichtskonstanten  $K = k_e/k_v$  wurden in gleicher Weise und unter denselben Bedingungen wie in der vorigen Mitteilung<sup>1)</sup> ermittelt. Das als Lösungsmittel benutzte äquimolekulare Gemisch von Wasser und Methylalkohol wurde durch Auswägen einer passend verdünnten Salzsäure und absol. Methylalkohols (Präparat „pro analysi“ von E. Merck, Wasser-Gehalt nach B. 56, 894 [1923] bestimmt) bereitet. Die Molarität der untersuchten Säuren und die des Katalysators betrug durchschnittlich 0.05.

Die benutzten Polyäther-säuren waren reine Präparate von früheren Darstellungen.

( $\beta$ -Methoxy-äthoxy)-essigsäure<sup>4)</sup> (I, Typus a): Bei 15°:  $k_e + k_v = 0.00654$ ;  $K = k_e/k_v = 3.31$ . — 25°:  $k_e + k_v = 0.0171$ ;  $K = 2.95$ . — 35°:  $k_e + k_v = 0.0412$ ;  $K = 2.66$ .

( $\beta$ -Äthoxy-äthoxy)-essigsäure<sup>4)</sup> (II, a): 15°:  $k_e + k_v = 0.00741$ ;  $K = 3.21$ . 25°:  $k_e + k_v = 0.0179$ ;  $K = 3.03$ . — 35°:  $k_e + k_v = 0.0431$ ;  $K = 2.88$ .

( $\beta$ -*n*-Propoxy-äthoxy)-essigsäure<sup>4)</sup> (III, a): 15°:  $k_e + k_v = 0.00701$ ;  $K = 3.21$ . — 25°:  $k_e + k_v = 0.0182$ ;  $K = 3.01$ . — 35°:  $k_e + k_v = 0.0424$ ;  $K = 2.82$ .

( $\beta$ -*n*-Butoxy-äthoxy)-essigsäure<sup>4)</sup> (IV, a): 15°:  $k_e + k_v = 0.00720$ ;  $K = 3.25$ . — 25°:  $k_e + k_v = 0.0184$ ;  $K = 2.97$ . — 35°:  $k_e + k_v = 0.0418$ ;  $K = 2.93$ .

( $\gamma$ -Methoxy-propoxy)-essigsäure<sup>4)</sup> (V, b): 15°:  $k_e + k_v = 0.00528$ ;  $K = 3.38$ . — 25°:  $k_e + k_v = 0.01333$ ;  $K = 3.03$ . — 35°:  $k_e + k_v = 0.03315$ ;  $K = 2.86$ .

$\alpha$ -( $\beta$ -Methoxy-äthoxy)-propionsäure<sup>4)</sup> (VI, c): 15°:  $k_e + k_v = 0.00429$ ;  $K = 3.55$ . — 25°:  $k_e + k_v = 0.0108$ ;  $K = 3.15$ . — 35°:  $k_e + k_v = 0.0260$ ;  $K = 2.95$ .

[ $\beta$ -( $\beta$ -Methoxy-äthoxy)-äthoxy]-essigsäure<sup>4)</sup> (VII, d): 15°:  $k_e + k_v = 0.00724$ ;  $K = 3.04$ . — 25°:  $k_e + k_v = 0.0182$ ;  $K = 2.94$ . — 35°:  $k_e + k_v = 0.0434$ ;  $K = 2.68$ .

Glykolsäure (VIII, e). Ein reinstes, käufliches, krystallisiertes Präparat. 15°:  $k_e + k_v = 0.00928$ ;  $K = 3.53$ . — 25°:  $k_e + k_v = 0.0237$ ;  $K = 3.24$ . — 35°:  $k_e + k_v = 0.0542$ ;  $K = 3.07$ .

Glykolsäure-methylester. Verseifung in wäbr. Lösung.  $\text{CHOL} = 0.2064$ . 25°:  $k'_v = 0.00712$ , titriert mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung;  $k'_v = 0.00698$ , titriert mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ -Lösung.

$\beta$ -Oxy-propionsäure (IX, f). Darstellung nach Organic Syntheses<sup>25)</sup>. 25°:  $k_e + k_v = 0.006652$ ;  $K = 3.22$ . — 35°:  $k_e + k_v = 0.01523$ ;  $K = 3.08$ .

$\beta$ -Oxy-Propionsäure-methylester. Darstellung nach Drushel und Holden<sup>26)</sup>. Verseifung in wäßriger Lösung. 25°:  $k'_v = 0.001618$ .  $\text{CHOL} = 0.2079$ .

Die untersuchten Fettsäuren waren reinste käufliche, durch Destillation nochmals gereinigte Präparate.

Ameisensäure (X, g): 15°:  $k_e + k_v = 0.165, 0.161$ ;  $K = 3.77, 3.57$ . — 25°:  $k_e + k_v = 0.365, 0.342$ ;  $K = 3.29, 3.41$ . — 35°:  $k_e + k_v = 0.791, 0.797$ ;  $K = 3.15, 3.12$

Essigsäure (XI, g): 15°:  $k_e + k_v = 0.0108, 0.0113, 0.0112$ ;  $K = 5.42, 5.72, 5.52$ . — 25°:  $k_e + k_v = 0.0272, 0.0259$ ;  $K = 5.05, 4.94$ . — 35°:  $k_e + k_v = 0.0576, 0.0595$ ;  $K = 4.63, 4.84$ .

Propionsäure (XII, g): 15°:  $k_e + k_v = 0.0116, 0.0114, 0.0112$ ;  $K = 5.57, 5.70, 5.85$ . — 25°:  $k_e + k_v = 0.0258, 0.0266, 0.0267$ ;  $K = 4.97, 5.40, 5.36$ . — 35°:  $k_e + k_v = 0.0594, 0.0589$ ;  $K = 5.01, 5.00$ .

<sup>25)</sup> Vol. 7, 54 [1927].

<sup>26)</sup> Amer. Journ. Science [4] 40, 511; C. 1916 I, 142.

*n*-Buttersäure (XIII, g): 15°:  $k_0 + k_v = 0.00625$ ;  $K = 5.64$ . — 25°:  $k_0 + k_v = 0.0146$ ;  $K = 5.11$ . — 35°:  $k_0 + k_v = 0.0330$ ;  $K = 4.86$ .

*n*-Valeriansäure (XIV, g): 15°:  $k_0 + k_v = 0.00673$ ;  $K = 5.345$ . — 25°:  $k_0 + k_v = 0.0158$ ;  $K = 5.24$ . — 35°:  $k_0 + k_v = 0.0356$ ;  $K = 4.76$ .

*n*-Capronsäure (XV, g): 25°:  $k_0 + k_v = 0.01591$ ;  $K = 5.40$ . — 35°:  $k_0 + k_v = 0.0355$ ;  $K = 4.96$ .

*n*-Heptylsäure (XVI, g): 15°:  $k_0 + k_v = 0.00631$ ;  $K = 6.25$ . — 25°:  $k_0 + k_v = 0.0148$ ;  $K = 5.51$ . — 35°:  $k_0 + k_v = 0.0326$ ;  $K = 5.02$ .

Bei einigen Parallel-Versuchen wurde einerseits von den freien Säuren, andererseits von ihren Methylestern ausgegangen. Von den angegebenen 2 Zahlen beziehen sich die erstgenannten auf die Versuche mit freien Säuren.

Methoxy-essigsäure bzw. deren Methylester: 15°:  $k_0 + k_v = 0.00491, 0.00494$ ;  $K = 3.72, 1/0.296 = 3.38$ ;  $k_0 = 0.00376, 0.00381$ ;  $k_v = 0.00115, 0.00113$ . — 25°:  $k_0 + k_v = 0.0121, 0.0126$ ;  $K = 3.09, 1/0.314 = 3.18$ ;  $k_0 = 0.00910, 0.00956$ ;  $k_v = 0.00295, 0.00302$ . — 35°:  $k_0 + k_v = 0.0296, 0.0319$ ;  $K = 2.93, 1/0.329 = 3.04$ ;  $k_0 = 0.0221, 0.0240$ ;  $k_v = 0.00754, 0.00789$ .

$\beta$ -Methoxy-propionsäure bzw. deren Methylester: 15°:  $k_0 + k_v = 0.00219, 0.00218$ ;  $K = 5.62, 1/0.178 = 5.62$ ;  $k_0 = 0.00186, 0.00185$ ;  $k_v = 0.000331, 0.000329$ . — 25°:  $k_0 + k_v = 0.00556, 0.00569$ ;  $5.54, 1/0.1806 = 5.54$ ;  $k_0 = 0.00471, 0.00482$ ;  $k_v = 0.000850, 0.000870$ . — 35°:  $k_0 + k_v = 0.01345, 0.0145$ ;  $K = 4.98, 1/0.196 = 5.10$ ;  $k_0 = 0.0112, 0.0121$ ;  $k_v = 0.00225, 0.00238$ .

Die Parallel-Versuche mit den reziproken Reaktionen stimmen innerhalb der Versuchs-Fehler miteinander überein und stehen somit im Einklang mit den früheren Resultaten von Knoblauch, Ztschr. physikal. Chem. **22**, 268 [1897]; Kistiakowsky, *ibid.* **27**, 250 [1897]; Goldschmidt, B. **28**, 3218 [1895], **29**, 2208 [1896].

Der Alfred Kordelinschen Stiftung danken wir für die gewährte Unterstützung zur Ausführung unserer Untersuchung.

## 250. J. I. Denissenko: Phenyl-cyclopentan und sein Verhalten bei der Hydrierungs-Katalyse (mitgeteilt von N. D. Zelinsky).

[Aus d. Institut für organ. Chemie an d. Akad. d. Wissensch. d. U. d. S. S. R.]  
(Eingegangen am 20. April 1936.)

Nach der Spannungstheorie von v. Baeyer stellt das Cyclopentan, da es eine sehr geringe Ablenkung der Kohlenstoff-Valenzen ( $0^\circ 44'$ ) aufweist, eines der beständigen cyclischen Systeme dar. Die Untersuchungen von N. D. Zelinsky und B. Kasanski<sup>1)</sup> erwiesen aber, daß der 5-gliedrige Ring des Cyclopentan-Moleküls unter den Bedingungen der Hydrierungs-Katalyse unbeständig und leicht sprengbar ist. Das Cyclopentan geht dabei in *n*-Pentan über.

Die vorliegende Arbeit nimmt sich zum Ziel, den Grad der Beständigkeit des 5-gliedrigen Ringes des Phenyl-cyclopentans unter den Bedingungen der Hydrierungs-Katalyse aufzuklären und die Produkte des katalytischen Zerfalls dieses Kohlenwasserstoffs zu untersuchen. Das von uns synthetisierte Phenyl-cyclopentan wurde der katalytischen Hydrierung unterworfen, indem es im Kontakt mit platinierter Aktiv-Kohle (Pt-Gehalt 12—15%) bei 300—310° hydriert wurde. Die Sprengung des 5-gliedrigen Ringes im Phenyl-cyclopentan erfolgt unter diesen Bedingungen noch leichter

<sup>1)</sup> Zelinsky, Kasanski u. Plate, Journ. allgem. Chem. **4**, 172 [1934] (russ.).