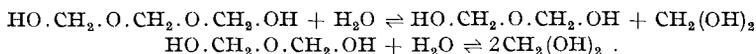


393. Joachim Löbering und Viktor Rank: Die Kinetik polymerer Aldehyde, VIII. Mitteil.¹⁾: Der Stufenmechanismus bei der Verseifung gelöster Polyoxymethylen-dimethyläther.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1937.)

In Formaldehyd-Lösungen besteht ein Konzentrations- und temperaturabhängiges Gleichgewicht folgender Art:



Bei einem großen Überschuß an Wasser ist dieses Gleichgewicht stark nach rechts verschoben. Verdünnt man konzentrierte Formaldehyd-Lösungen auf unter 3%, so findet ein praktisch irreversibler Depolymerisations-Prozeß statt. Das trimere Produkt muß dabei auf Grund einer Folgereaktion mit zwei monomolekularen Stufen in drei monomere Formaldehyd-Moleküle zerfallen. Der Gesamtverlauf dieser Reaktion ist in letzter Zeit zweimal untersucht worden, und es wurde eine saure Verseifungskonstante $k_s = 9.9$ für 25° berechnet²⁾.

Die Erlangung einer Kenntnis über das Verhältnis der einzelnen Stufenkonstanten scheiterte an geeigneten analytischen Verfahren. Wie in der letzten Mitteil. gezeigt werden konnte, führt eine Untersuchung der entsprechenden Dialkyläther eher zum Ziel. Ein großer Vorteil besteht in der Beständigkeit dieser vollacetalartigen Produkte im alkalischen Medium.

Dadurch besitzt man die Möglichkeit, die Reaktion jederzeit abstoppen zu können und dann z. B. die tadellose Aldehyd-Bestimmung nach G. L. e m m e³⁾ anzuwenden. Weit wichtiger ist aber, daß man durch die Untersuchung von Produkten mit verschiedenen ätherartigen Endgruppen wesentliche Schlüsse hinsichtlich des Charakters der ersten Stufe der Gesamtreaktion ziehen kann. Weiter kann man zunächst wenigstens ein reines dimeres Produkt herstellen. Tri- und tetramere erhält man vorläufig in den nötigen Mengen nur als Gemische verschiedener kurzgeketteter Polymerisate, um an ihnen durch Zerfallsgeschwindigkeitsmessungen näheren Einblick in den Stufenmechanismus zu erlangen. In der VII. Mitteil. sind die Ergebnisse der Messungen an derartigen Produkten zusammengestellt worden. Es soll nun einmal — vorerst rein empirisch — gezeigt werden, welche Zusammenhänge sich zwischen diesen einzelnen Konstanten erkennen lassen.

In Fig. 1 ist die saure Verseifungskonstante zur Kettenglied-Zahl aufgetragen. Das monomere Produkt, bei dessen Zerfall die reine „Endgruppenreaktion“ der mehrgliedrigen Ketten reproduziert wird, zerfällt weitaus am langsamsten. Die Zahl der Reaktions-Stufen, welche einer reinen Ätherhydrolyse entsprechen, ist hier im Verhältnis zur Gesamtzahl der möglichen

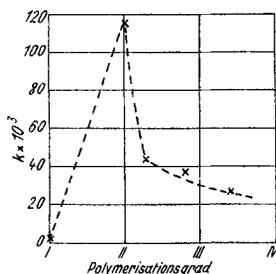


Fig. 1.

¹⁾ VII. Mitteil. B. **70**, 1713 [1937].

²⁾ M. Wadano, K. Trogus u. K. Hess, B. **67**, 174 [1934]; A. Skrabal u. R. Leutner, Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 235 [1937].

³⁾ Chem.-Ztg. **27**, 896 [1903]; s. auch A. Skrabal, Ztschr. physik. Chem. **111**, 99 [1924].

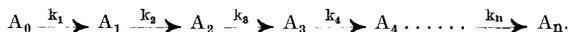
Stufen am größten. Sie nimmt mit steigender Kettenglied-Zahl sehr rasch ab und nähert sich bald einem Endwert. Der Einfluß dieses Verhältnisses muß sich besonders am Anfang für jedes weiter hinzukommende Kettenglied als geschwindigkeitserhöhend auswirken.

Andererseits ist die Möglichkeit des Freiwerdens von Formaldehyd gegeben durch die Wahrscheinlichkeit der Sprengung einer Vollacetal-Bindung. Dabei ist angenommen, daß die Lösung der Vollacetal-Bindungen ganz wesentlich langsamer als die der Halbacetale erfolgt. Für den Gesamt Ablauf ist demnach die erste Reaktionsstufe am maßgebendsten.

Bei einer n -gliedrigen Kette sind zunächst $n-1$ solcher ätherartigen C—O—C-Bindungen vorhanden. Bei Bruch der Kette an irgendeiner Stelle, es sei vorläufig belanglos wo, entstehen zwei Halbacetale mit je einer Hydroxylgruppe an dem einen Ende. Beide werden sodann mit weit größerer Geschwindigkeit der folgenden einzelnen Stufen in monomere Formaldehyd-Moleküle und Alkohol zerfallen. Bei der Lösung von $n-1$ C—O—C-Bindungen werden demnach $n-2$ Formaldehyd-Moleküle entstehen. Angefangen vom Methylal bekommt man dann: $2/1$, $3/2$, $4/3$, — — — $n-1/n-2$. Für $n \gg 2$ nähert sich naturgemäß der Quotient dem Wert 1. Beide Faktoren werden also in den niederen Gliedern der polymerhomologen Reihen von starkem Einfluß sein, der mit steigendem Polymerisationsgrad einen ebenfalls konstanten Wert annimmt.

Die wichtigste Erkenntnis ist also vorläufig, daß die Verseifungskonstanten sich sehr bald einem Endwert nähern. Das ist deshalb von Bedeutung, weil man dann bei der Betrachtung des Auflösungs Vorganges fester Polymerer für den zweiten Prozeß des Gesamt Ablaufes⁴⁾ — eben die Depolymerisierung in Lösung — eine konstante, mit dem Polymerisationsgrad sich nicht wesentlich ändernde Geschwindigkeit annehmen kann.

Schon das monomere Produkt der hier untersuchten Äther, das Methylal, zerfällt in zwei Stufen, welche sich stark unterscheiden, und durch die auch bei den Höherpolymeren die so einflußreiche Endgruppe abgespalten wird. Diese Folgereaktionen können durch Gleichungen, wie sie in der IV. Mitteil.⁴⁾ verwendet wurden, wiedergegeben werden. Sie sind schon vielfach praktisch untersucht und theoretisch durchgerechnet worden⁵⁾. Dabei wird immer wieder die Frage erhoben, wie die einzelnen k sich untereinander verhalten müssen, damit der angezeigte einfache Verlauf der Bruttoreaktion herauskommt⁶⁾. In den sich für einen mehrstufigen Ablauf ergebenden Gleichungen sei im folgenden besonders auf die Beziehungen der einzelnen k zueinander hingewiesen. Eine Folgereaktion mit n Stufen wird wiedergegeben durch:



Die Anfangskonzentration von A_0 sei c . Zur Zeit t sei von $A_0 \dots x_1$ umgesetzt, von $A_1 \dots x_2$ usw. Aus den einzelnen Differentialansätzen für

⁴⁾ IV. Mitteil. B. **70**, 967 [1937].

⁵⁾ hierher gehören hauptsächlich die vielen Arbeiten Wegscheiders u. Skrabals, welche alle aufzuzählen zu weit führen würde; s. u. a. auch A. Skrabal, Monatsh. Chem. **51**, 93 [1929]; **64**, 289 [1934]; eine rechnerische Behandlung analog zur radioaktiven Zerfallstheorie, F. Thiersch, Ztschr. physik. Chem. **111**, 175 [1924].

⁶⁾ A. Skrabal u. R. Leutner, Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 235 [1937].

$$\begin{aligned} dx_1/dt &= k_1(c-x_1) \\ dx_2/dt &= k_2(x_1-x_2) = k_2 \cdot y_1 \\ dx_3/dt &= k_3(x_2-x_3) = k_3 \cdot y_2 \\ dx_4/dt &= k_4(x_3-x_4) = k_4 \cdot y_3 \\ \dots &\dots \\ dx_n/dt &= k_n(x_{n-1}-x_n) = k_n \cdot y_{n-1} \end{aligned}$$

folgt für das jeweilige Endprodukt, also x_2, x_3, x_n eine völlige Symmetrie zu den Konstanten $k_1, k_2, k_3, \dots, k_n$ der einzelnen Stufen, wie ohne weiteres aus den Lösungen für die x hervorgeht:

$$\begin{aligned} x_1 &= c - c \cdot e^{-k_1 t}; & x_2 &= c - \frac{ck_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{ck_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}; \\ x_3 &= c - c \left(\frac{k_2 k_3}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} e^{-k_1 t} \right. \\ &\quad \left. - \frac{k_3 k_1}{(k_3 - k_2)(k_1 - k_2)} e^{-k_2 t} - \frac{k_1 k_2}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} e^{-k_3 t} \right). \\ x_n &= c - \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \dots k_n \cdot c}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1) \dots (k_n - k_1)} \cdot e^{-k_1 t} - \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot k_4 \dots k_n \cdot c}{(k_1 - k_2) \cdot (k_3 - k_4) \dots (k_n - k_2)} \cdot e^{-k_2 t} - \\ &\quad \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_4 \dots k_n \cdot c}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3) \dots (k_n - k_3)} \cdot e^{-k_3 t} - \dots - \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot k_4 \dots k_{n-1} \cdot c}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_4) \dots (k_{n-1} - k_n)} \cdot e^{-k_n t}. \\ &\text{allgemein: } x_n = c + C_1 \cdot e^{-k_1 t} + C_2 \cdot e^{-k_2 t} + \dots + C_n \cdot e^{-k_n t}. \end{aligned}$$

worin die Konstanten C_1, C_2, \dots, C_n einer aus obigen Gleichungen leicht ersichtlichen Gesetzmäßigkeit gehorchen. Aus der Bedingung $t = 0, x = 0$ ergibt sich natürlich auch $C_1 + C_2 + \dots + C_n = -c$. Die Konzentration der Zwischenprodukte $A_1, A_2 \dots A_{n-1}$ ist jeweils gegeben durch $(x_1 - x_2), (x_2 - x_3) \dots (x_{n-1} - x_n)$, z. B. für A_1, y_1 :

$$y_1 = x_1 - x_2 = \frac{ck_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \text{ usw.}$$

Hieraus ist ersichtlich, daß es ohne weiteres gestattet sein muß, die einzelnen Reaktionsstufen untereinander zu vertauschen. Es ist deshalb schon oft versucht worden, die Summenkonstante k_m z. B. eines Mischacetals aus den Konstanten der Verseifung der Reinacetale zusammensetzen. So ist von Skrabal⁷⁾ für die saure Verseifungskonstante des Methylals bei 25⁰ gefunden worden:

$$k_{sM} = 0.00153 \quad \text{und für das Äthylal: } k_{s\tilde{A}} = 0.00936.$$

Daraus errechnet sich für das Mischacetal Methyl-äthyl-formal als arithmetisches Mittel nach

$$\frac{k_{sM} - k_{s\tilde{A}}}{2} = k_m = 0.005445.$$

Gefunden wurde in der angeführten Arbeit ein Wert von $k_m = 0.00543$. Inzwischen haben Palomaa u. Salonen⁸⁾ ebenfalls alle drei Konstanten bestimmt. Dort zeigt sich nun nicht wieder diese schöne Übereinstimmung.

⁷⁾ Ztschr. physik. Chem. **99**, 290 [1921].

⁸⁾ B. **67**, 424 [1934].

Methylal	$k_s = 0.00187$
Äthylal	$k_s = 0.00936$
Mischacetal	$k_m = 0.00469$ (gef.) 0.00561 (ber.)

Wenig genau stimmt diese Beziehung auch bei den Mischäthern⁹⁾.

Äthyläther	$k_s = 0.146 \times 10^{-10}$
Isopropyläther	$k_s = 6.59 \times 10^{-10}$
Mischäther	$k_m = 1.50 \times 10^{-10}$ (gef.) 3.37×10^{-10} (ber.)

Schon wesentlich näher kommt dort das geometrische Mittel beider Konstanten:

$$\sqrt{k_1 \cdot k_2} = k_m = 0.98 \times 10^{-10}.$$

Diese Beziehung soll deshalb an weiteren Beispielen geprüft werden. Betrachten wir nun nochmals die Acetale und nehmen wieder an, daß z. B. das Diäthylformal in zwei Stufen zerfällt. Unter Anwendung der Gleichung

$$\sqrt{k_1 \cdot k_2} = k_m$$

können wir dann k_2 , die Konstante des Äthylformal-halbacetals, ermitteln, wenn wir für k_1 die saure Verseifungskonstante der reinen Äthyläther-Bindung setzen.

$$k_m = 1.09 \times 10^{-3} \quad k_1 = 1.46 \times 10^{-11} \quad \text{daraus} \quad k_2 = 8.138 \times 10^6.$$

Die zweite Konstante ist also, wie erwartet, sehr groß. Man nimmt für diese Teilreaktion eine unkatalysierte innermolekulare Umlagerung in je ein Mol. Alkohol und Formaldehyd an. Es ist wahrscheinlich, daß der Halbacetalzerfall von den Alkylgruppen nur unwesentlich beeinflusst wird. Für die saure Verseifungskonstante des Isopropylformals errechnet sich deshalb zunächst unter Verwendung von $k_2 = 8.138 \times 10^6$ und $k_1 = 6.59 \times 10^{-10}$ ein Wert von $k_m = 7.323 \times 10^{-2}$ in schöner Übereinstimmung mit der von Skrabal gefundenen Konstanten ($k_m = 7.23 \times 10^{-2}$). Umgekehrt könnte man natürlich auch aus der Konstanten des Propylals unter Abzug von $k = 8.138 \times 10^6$ für den Halbacetalzerfall die saure Verseifungskonstante des Isopropyläthers berechnen.

$$k = 6.423 \times 10^{-10} \text{ (ber.)} \quad 6.59 \times 10^{-10} \text{ (gef.)}$$

Diesem Zusammenhang soll im folgenden etwas weiter nachgegangen werden. Vorerst seien alle hier verwendeten Äther- und Acetal-Verseifungskonstanten angeführt (Tab. 1). Sie sind auf 1-n. Salzsäure und 25° bezogen.

Da sowohl für das Propylal als auch den Isopropyläther Messungen vorliegen, läßt sich daraus ein genauerer Wert für die Propylalhalbacetal-Konstante berechnen. $k_H = 7.932 \times 10^6$. Sie ist demnach etwas kleiner als die vorher erhaltene Äthylalhalbacetal-Konstante. Aus k_s des Methylals wird man mit gleicher Berechtigung die Verseifungskonstante des Methyläthers und des Methylal-halbacetals abschätzen können.

⁹⁾ Skrabal u. Zahorka, Monatsh. Chem. **63**, 1 [1934].

Tabelle 1.

Verbindung	k_s	Autor
$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$	1.46×10^{-11}	Skrabal u. Zahorka ⁹⁾
$(CH_3)_2CH \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$	6.59×10^{-10}	„ „
$CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$	1.86×10^{-8}	VII. Mitteil. ¹⁰⁾
$C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$	$1.09 \cdot 10^{-2}$	„ „
$(CH_3)_2CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$	7.23×10^{-2}	Skrabal u. Schiffrer ¹¹⁾
$(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH \cdot CH_3$	16	Skrabal u. Mirtl ¹²⁾
$(C_2H_5O)_2 \cdot CH \cdot CH_3$	60 —95.2	„ „ ¹³⁾
$(CH_3)_2 \cdot C \cdot (OCH_3)_2$	3.7×10^4	Skrabal u. Birgel ¹⁴⁾
$(CH_3)_2 \cdot C \cdot (OC_2H_5)_2$	1.35×10^5	„ „
$CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$	2.06×10^{-1}	Palomaa ¹⁵⁾
$(CH_3 \cdot CO_2)_2CH_2$	8.05×10^{-3}	Skrabal u. Mirtl ¹⁶⁾
$(CH_3 \cdot CO_2)_2CH \cdot CH_3$	6.50×10^{-3}	„ „
$CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$	6.80×10^{-3}	n. Palomaa ¹⁵⁾
$CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$	6.58×10^{-3}	„ „
$HCO_2 \cdot CH_3$	1.48×10^{-1}	„ „
$HCO_2 \cdot C_2H_5$	1.87×10^{-1}	„ „
$HCO_2 \cdot CH(CH_3)_2$	1.68×10^{-1}	„ „
$CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$	$1.43 \cdot 10^{-1}$	Skrabal u. Belavic ¹⁷⁾
$C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$	5.20×10^{-1}	Skrabal, Brunner u. Airoidi ¹⁸⁾
$HO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot OH$	9.9	Skrabal u. Leutner ⁶⁾
$CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CHO$	5.51×10^{-1}	Palomaa u. Herna ¹⁹⁾
$C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CHO$	1.48	„ „
$(CH_3)_2CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CHO$	6.77	„ „
$CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot OCH_3$	1.31×10^{-1}	VII. Mitteil.
$CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$	3.25×10^{-2}	„ *)

*) aus den dort angegebenen Konstanten der Durchschnittspolymerisate intrapoliert. Infolge Schreibfehlers im Manuskript sind auf S. 1719 ds. Bds. drei falsche Exponenten abgedruckt: Es muß dort heißen: 4.36×10^{-2} , 3.69×10^{-2} , 2.68×10^{-2} .

Nun besteht wieder die Möglichkeit, k_m des Mischäthers aus den teils errechneten, teils gemessenen Teilkonstanten zusammensetzen.

$$k_m = \sqrt[4]{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4}$$

k_1 (Äthyläther) = 1.46×10^{-11} k_3 (Methyläther) = 2.492×10^{-12}
 k_2 (Äthyl-halbacetal) = 8.138×10^6 k_4 (Methyl-halbacetal) = 1.389×10^6
 k_m (Methyl-äthylformal) = 4.502×10^{-3}
 aus den Messungen von Palomaa $k_m = 4.67 \times 10^{-3}$

¹⁰⁾ B. 70, 1713 [1937]. (Aus Werten, die dort von Palomaa, Skrabal u. uns angegeben sind, ist dieser als der wahrscheinlichste intrapoliert worden.)

¹¹⁾ Ztschr. physik. Chem. 99, 312 [1921]; 122, 354 [1926].

¹²⁾ Ztschr. physik. Chem. 99, 295 [1921]; 111, 102 [1924].

¹³⁾ die Verseifungsgeschwindigkeit ist anscheinend schon zu groß, als daß man noch zu genauen Ergebnissen kommen kann (s. auch Palomaa, a. a. O.). Es werden von verschiedenen Forschern im ganzen 7 Konstanten mitgeteilt, die zwischen den angegebenen Werten schwanken. ¹⁴⁾ Ztschr. physik. Chem. 130, 1 [1927].

¹⁵⁾ Ann. Acad. Scient. fenn. (A) 4, 1 [1913].

¹⁶⁾ Ztschr. physik. Chem. 111, 105 [1924].

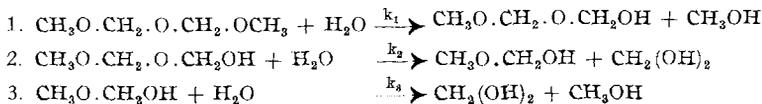
¹⁷⁾ Ztschr. physik. Chem. 103, 451 [1923].

¹⁸⁾ Ztschr. physik. Chem. 111, 109 [1924].

¹⁹⁾ B. 66, 305 [1933].

Da durch diese Beispiele gezeigt werden kann, daß die Betrachtungsweise Berechtigung besitzt, soll sie im folgenden auf das Di- und Trimere angewendet werden. Es läßt sich dann für die einzelnen Stufen schon ziemlich viel voraussagen.

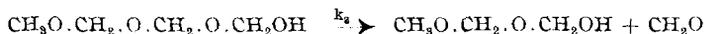
Der Zerfall des Dioxymethylen-dimethyläthers erfolgt nach dem Schema:



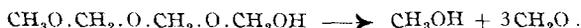
Für k_1 wird die Konstante der Ätherverseifung, für k_2 die der Lösung einer Methylformalhalbacetal-Bindung und für k_3 eine Konstante des Zerfalls Methylendiformal-halbacetal (Dioxymethylen-monomethyläther) einzusetzen

sein. Aus $\sqrt[3]{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3} = k_m$ ergibt sich für $k_3 = 6.498 \times 10^3$. Der Trioxy-methylen-dimethyläther zerfällt dementsprechend in vier Stufen, wobei k_4 die Konstante der Methylen-triformal-Halbacetalbindung (Trioxy-methylen-monomethyläther) ist. Für sie errechnet sich $k_4 = 4.963 \times 10^{-4}$.

Die hier erhaltenen Werte stellen noch nicht die Konstanten der einzelnen Stufenreaktionen dar. So beschreibt z. B. k_2 des Trioxy-methylen-dimethyläthers nicht die Reaktionsstufe:



sondern allenfalls



Faßt man demnach die saure Verseifungskonstante des Methylals als das geometrische Mittel zweier Zahlen auf, so kann man mit diesen Zahlen nur Werte ausdrücken, die den einzelnen Bindungen zuzuordnen sind; etwa wie man die Molekular-Refraktion organischer Verbindungen in einzelne Atom-Refraktionen unterteilt, ohne zu berücksichtigen, ob diese Werte den Refraktionen der betreffenden freien Atome entsprechen.

In diesem Sinne ist auch der Wert dieser Betrachtungsweise einzuschätzen. Es sollen nicht genaue Bruttokonstanten aus einzelnen Reaktionsstufen errechnet werden, sondern es soll z. B. der Typ einer Verbindung erkannt werden. Die Vollacetale, welche nur ätherartige Bindungen besitzen, werden demnach in ihrem Zerfall stark von einem Wert beeinflusst, der der Verseifungskonstanten eines reinen Äthers entspricht. Einer — $\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$ -Bindung des Methylals kommt daher die Größe $k_3 = 2.492 \times 10^{-12}$ zu. Für dieselbe Bindung im Methyl-acetyl-formal kann man aber niemals die Verseifungskonstante des Methyläthers einsetzen, sondern es läßt sich zeigen, daß man hier folgende drei Werte kombinieren muß, um die Bruttokonstante zu erhalten:

- 1) k_1 (Essigsäure-methylester)
- 2) k_2 ($\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$, errechnet aus dem Diacetylformal und Essigsäure-anhydrid)
- 3) k_3 ($\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$)

Man sieht, daß bestimmenden Einfluß das erste Mal ein Äther, das zweite Mal ein Ester hat. Qualitativ gibt sich das sofort daran zu erkennen, daß das Dimethylformal nur in saurem Medium mit meßbarer Geschwindigkeit zerfällt. Wie beim reinen Äther sind hier die alkalische und die Wasserverseifungskonstante unmeßbar klein. Die Acyl-alkyl-formale besitzen, wie Skrabal

zeigte, große alkalische Verseifungskonstanten (Formaldehyd-äthyl-acetat: $k_s = 0.52$, $k_a = 60$). Sie haben also Esternatur. Zur Berechnung ihrer Verseifungskonstanten wird daher eine reine Ätherbindung nicht benutzt. Es besteht dagegen die Möglichkeit, die alkalische Verseifungskonstante in ähnlicher Weise zu unterteilen. Die Zusammensetzung der Bruttokonstanten als geometrisches Mittel aus einzelnen Zahlenwerten, die den verschiedenen Bindungen entsprechen, ist also nicht ein Vorrecht der reinen Acetale und Äther. In Tab. 3 sind die Werte für einige hier betrachtete Bindungstypen zusammengestellt.

Tabelle 2.

Bindungstyp	k	
Methyläther	2.4915×10^{-12}	ber.
Äthyläther	1.46×10^{-11}	gef. (Skrabal ⁹⁾)
Isopropyläther	6.59×10^{-10}	„
Methyl-formal-halbacetal	1.3886×10^6	ber.
Äthyl-formal-halbacetal	8.138×10^6	„
Isopropyl-formal-halbacetal	7.932×10^6	„
Formyl-formal-halbacetal	8.14×10^{-7}	„
Acetyl-formal-halbacetal	3.146×10^{-6}	„
Methyl-halbacet-acetal	1.0275×10^{14}	„
Äthyl-halbacet-acetal	6.022×10^{14}	„
Methyl-halbacetonol	5.495×10^{20}	„
Äthyl-halbacetonol	3.22×10^{21}	„
Methyl-diformal-halbacetal	6.498×10^2	„
Methyl-triformal-halbacetal	4.963×10^{-4}	„
Trioxymethylen-dihydrat	9.9	gef. (Skrabal ⁶⁾)

Aus den hier angeführten Zahlen setzen sich die in Tab. 3 zusammengestellten Verbindungen zusammen. Die saure Verseifungskonstante des Methyläthers wurde ermittelt durch den Vergleich mit dem Verhältnis der Konstanten des Äthylals und Äthyläthers.

Tabelle 3.

Verbindung	ber.	gef.
Isopropyläther	6.423×10^{-10}	6.59×10^{-10} ⁹⁾
Methyl-äthyl-acetal	4.502×10^{-3}	4.67×10^{-3} ⁸⁾
Isopropylacetal	7.329×10^{-2}	7.23×10^{-2} ¹¹⁾
Äthyl-acet-acetal	93.765	60—95.2 ¹³⁾
Diäthyl-acetonol	2.169×10^5	1.35×10^5 ¹⁴⁾
Trioxymethylen (Ring)	4.966×10^{-6}	1.59×10^{-6} ²⁰⁾
Methyl-acetyl-formal	3.097×10^{-1}	1.33×10^{-1} ¹⁷⁾
Äthyl-acetyl-formal	5.523×10^{-1}	5.20×10^{-1} ¹⁸⁾
Äthyl-formyl-formal	1.074×10	1.48×10 ¹⁹⁾
Dioxymethylen-dimethyläther		1.31×10^{-1} VII. Mittel.
Trioxymethylen-dimethyläther		3.25×10^{-2} „
Dioxymethylen-diäthyläther	4.253×10^{-1}	
Trioxymethylen-diäthyläther	7.86×10^{-2}	
Isopropyl-äthyläther	0.98×10^{-10}	1.50×10^{-10} ¹¹⁾

²⁰⁾ Skrabal, Stockmair u. Schreiner, Ztschr. physik. Chem. **169**, 177 [1934].

Man sieht, daß die berechneten mit den gefundenen Konstanten innerhalb der Versuchsfehlergrenzen übereinstimmen. Der etwas größere Unterschied beim Dimethyl-acetonal kann vielleicht darauf zurückzuführen sein, daß die Messungen bei einer sehr geringen Säurekonzentration gemacht werden mußten. Bei manchen Produkten verändern sich bekanntlich die Verseifungskonstanten etwas mit der Konzentration der Katalysatorsäure. Wie nochmals betont, soll es bei dieser Betrachtungsweise vorläufig nur darauf ankommen, die Bruttokonstanten aus Zahlenwerten größenordnungsmäßig zusammenzusetzen und diese Zahlen einzelnen Bindungen zuzuschreiben. Für die Kenntnis des stufenweisen Abbaues der höherpolymeren Oxymethylen-dimethyläther können diese Zahlenwerte dann von Bedeutung sein. So zeigt sich z. B. beim Trioxymethylenring, daß die Skrabalsche Formulierung in eine Ringspaltung — die der Lösung einer ätherartigen Acetalbindung entspricht — und eine stufenweise Depolymerisierung trimerer Formaldehydketten tatsächlich zu Recht besteht. Die Errechnung aus der Konstanten des Methyläthers und des Trioxymethylen-dihydrates ergibt zwar einen etwas größeren Wert (Tab. 3). Daß aber eine Ringspaltung und eine Ätherverseifung nicht völlig gleich zu bewerten sind, war vorauszusehen.

Obwohl bisher durch die mannigfaltigen Arbeiten einerseits von M. H. Palomaa und andererseits von A. Skrabal eine sehr große Zahl von Acetalen und acetalartigen Verbindungen auf ihre Verseifungskonstanten untersucht worden ist, reicht das Material noch nicht aus, um der aufgestellten Regel ein breite Grundlage zu verschaffen und die Grenzen der Anwendbarkeit festzulegen. Eine große Menge noch nicht untersuchter Mischacetale und Mischäther harret deshalb der Bearbeitung. Bei allgemeinerer Gültigkeit der hier aufgezeigten Verhältnisse — zumindest innerhalb der acetalartigen Verbindungen — ist es aber erklärlich, warum man bei der Depolymerisation von Gemischen verschiedenkettiger Produkte gute Konstanten errechnen kann und rechtfertigt eine Intrapolation zwischen Produkten mit „Durchschnitts-Kettenlängen“.

Im Verfolg dieser Betrachtungsweise kann man nun für den Zerfall der Polyoxymethylen-dimethyläther schließen, daß erstens die Zwischenprodukt-Konstanten in einem Bereich von 18 Zehnerpotenzen liegen müssen (8.138×10^6 — 2.49×10^{-12}). Die am raschesten verlaufende Stufenreaktion ist die Umlagerung des monomeren Halbacetals, die langsamste muß die Lösung der reinen Ätherbindung am Anfang sein. Zweitens, je höherpolymer ein Produkt ist, je mehr Teilreaktionen vorhanden sind, desto näher müssen die Konstanten der benachbarten Stufen aneinanderliegen. Die Konstante der Bruttoreaktion wird sich mit steigendem Polymerisationsgrad sehr bald einem Endwert nähern, und man kann sagen, daß der zweite Teilprozeß des Gesamtablaufes beim Auflösen fester Polymerer fast unabhängig von der Länge der vorhandenen Ketten ist. Wird aber die Lösungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zum Formaldehydgehalt — und demnach dem Polymerisationsgrad — verändert, so ist dies lediglich dem ersten Teilprozeß, dem reinen Auflösungs Vorgang zuzuschreiben. Einesteils derart, daß die Größe des Löslichkeitsproduktes die jeweilige Konzentration gelöster unzerfallener Ketten und damit die relative Geschwindigkeit des Gesamtvorganges beeinflusst. Andererseits dadurch, daß die Zahl der vorhandenen Endgruppen bzw. die Zahl der Ketten den jeweiligen Umsatz bestimmt.

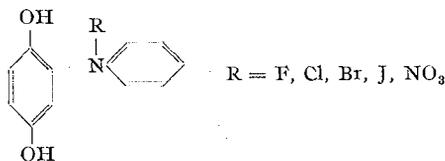
Auch bei einem sehr kleinen Löslichkeitsprodukt muß dann c in den Gleichungen für den Stufenmechanismus auf Seite 2333 ein umsatzvariables Zwischenprodukt bleiben, wenn die Konstante für den reinen Auflösungsprozeß als sehr klein angenommen wird. Der in der IV. Mitteil.¹⁾ beschriebene Gesamtmechanismus (dort war in der Folgereaktion zweier monomolekularer Prozesse k_1 = Konstante des physikalischen Auflösungs Vorganges und k_2 = Konstante der Depolymerisationsreaktion in Lösung) wird dann nach der ersten Ordnung verlaufen können, wenn $k_1 < k_2$. Für $k_1 > k_2$ müßte der Gesamtablauf mindestens in Vor- und Hauptperiode nullter Ordnung werden.

In einer weiteren Arbeit, welche sich mit dem Gesamtablauf des Auflösungsmechanismus beschäftigt, kann an einer Reihe von Beispielen gezeigt werden, daß die Reaktionsordnung in bestimmten Grenzfällen von der Anzahl der Kettenglieder bestimmt wird, und daß die Annahme einer Reaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht den Verhältnissen dann noch umfassender gerecht wird.

394. Emil Buchta: Über Hydrochinon-pyridinium- und Hydrochinon- α -picolinium-Salze.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 13. Oktober 1937.)

Hydrochinon-pyridinium-Salze sind erstmals von G. Ortoleva und G. di Stefano¹⁾ auf zwei Wegen dargestellt worden. Der eine geht aus vom Hydrochinon, Pyridin und den Halogenen, der andere vom *p*-Chinon, Pyridin und den Halogenwasserstoffsäuren oder Salpetersäure. Dient das Hydrochinon als Ausgangsmaterial, dann ist die erste Stufe wahrscheinlich die Oxydation zum *p*-Chinon. Für diese Annahme spricht die Tatsache, daß nur solche Phenole Pyridiniumsalze geben, bei denen die beiden Hydroxylgruppen in *o*- oder *p*-Stellung zueinander stehen; Hydrochinon und Brenzcatechin bilden Salze, Resorcin keine. Die Anlagerung der Pyridinsalze an das *p*-Chinon findet statt in 1.4-Stellung an Sauerstoff und Kohlenstoff, wobei *N*-Derivate des Hydrochinons entstehen.



E. de Barry Barnett, J. W. Cook und E. P. Driscoll²⁾ berichtigten und erweiterten die Arbeiten der italienischen Forscher und stellten fest, daß die sehr beständigen quartären Ammoniumsalze vorliegen, die an beiden Hydroxylgruppen mit Essigsäure-anhydrid acetyliert werden konnten, womit die Konstitution bewiesen war.

¹⁾ Gazz. chim. Ital. **31** II, 256 [1901]; **33** I, 164 [1903] (C. **1901** II, 1156; **1903** I, 1408).

²⁾ Journ. chem. Soc. London **123** I, 503 [1923].