

## 78. A. Skrabal: Über die Berechnung von Hydrolysegeschwindigkeiten aus den Konstitutionsformeln.

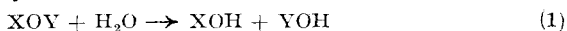
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Graz.]

(Eingegangen am 19. Januar 1939.)

Veranlassung zur vorliegenden Niederschrift gab eine Arbeit von J. Löbering und V. Rank<sup>1)</sup>, in der die Verseifungsgeschwindigkeiten von Organooxyden (Äthern, Acetalen, Estern, Mischacetalen) in verblüffender Übereinstimmung mit den Meßergebnissen aus wenigen Konstanten berechnet werden. Die theoretische Begründung der Rechenmethode ist jedoch unklar und anfechtbar. Was an ihr haltbar ist, deckt sich mit Überlegungen, die ich vor vielen Jahren angestellt habe. Es ist aber anerkennend hervorzuheben, daß es Löbering und Rank waren, die zum ersten Male die Verknüpfung der Hydrolysegeschwindigkeiten der einfachen Äther mit denen der Acetale und der anderen Organo-Oxyde vorgenommen haben.

Es handelt sich hier um zwei Auffassungen. Die einfachere, auf welche offenbar auch die Rechnung von Löbering und Rank hinausläuft, sei als die „Komponententheorie“, die tiefer schürfende als die „Radikaltheorie“ bezeichnet. Die beiden Auffassungen haben ihr Gegenstück in der aus der Geschichte der Chemie bekannteren älteren und neueren Radikaltheorie, die beide dem Aufbau der organischen Stoffe gelten. Beide Theorien knüpfen an die Vorstellungen über die Natur des Salmiaks an. Die ältere Radikaltheorie oder Ätherintheorie entspricht bekanntlich der Ammoniaktheorie, nach welcher der Salmiak aus den Komponenten  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$  besteht, die neuere Radikaltheorie oder Äthyltheorie der Ammoniumtheorie, nach der die Radikale  $\text{NH}_4$  und  $\text{Cl}$  die Bausteine des Salmiaks sind.

Die Organo-Oxyde sind ihrer Konstitution nach durch den Äthersauerstoff  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  gekennzeichnet. Das einwertige Organo-Oxyd  $\text{XOY}$  zerfällt bei der Hydrolyse nach:



in seine „Komponenten“  $\text{XOH}$  und  $\text{YOH}$ , wo  $\text{X}$  und  $\text{Y}$  einwertige Radikale (Alkyle oder Acyle) sind. Am besten sind die Ester untersucht, weil ihre Hydrolyse am leichtesten zu messen ist. Schon auf Grund der präparativen Erfahrungen weiß man, daß es Säuren gibt, deren Ester — unabhängig von der Alkoholkomponente — sehr rasch verseifen, und solche wieder, deren Ester schwer verseifbar sind. Es liegt daher nahe, zu versuchen, den Hydrolysekoeffizienten  $k$  des Organo-Oxyd  $\text{XOY}$  nach

$$k = pq \quad (2)$$

in zwei Faktoren zu zerlegen, von welchen  $p$  nur von der Komponente  $\text{XOH}$  und  $q$  nur von der Komponente  $\text{YOH}$  abhängig ist.

Diese Beziehung (2) ist die Grundgleichung der Komponententheorie. Bezeichnen  $k_r$  und  $k_p$  die Koeffizienten der Reinoxyde  $\text{XOX}$  und  $\text{YOY}$ , und  $k_m$  den des Mischoxydes  $\text{XOY}$ , so ist nach (2):

$$k_r = p^2 \quad k_p = q^2 \quad k_m = pq \quad (3)$$

woraus folgt:

$$k_m = \sqrt{k_r k_p} \quad (4)$$

oder in Worten: Der Koeffizient des Mischoxydes ist das geometrische Mittel aus den Koeffizienten der beiden Reinoxyde.

<sup>1)</sup> B. 70, 2331 [1937]

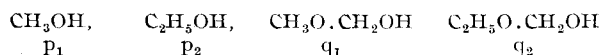
Die Gleichung (2) und ihre Folgerung (4) sind vornächst der Ausdruck qualitativer Erfahrung, sie sollen auch zahlenmäßig überprüft werden. Hier stößt man bei den Estern auf große Schwierigkeiten. Die Esterverseifung ist nämlich eine „Dreiwegreaktion“, genauer eine „Vielwegreaktion“, indem sie sowohl durch Wasserstoffion als auch durch Hydroxyllion, allgemein durch Protongeber und Protonnehmer, katalysiert wird. Wir haben daher neben der unkatalysierten Reaktion oder Wasserverseifung mindestens noch die Konstanten der sauren und der alkalischen Verseifung. Nehmen wir nun in der hydrolysierenden Molekel XOY irgendeine Änderung der Konstitution vor, so ändern sich damit nicht nur die absoluten, sondern auch die relativen Werte der drei Koeffizienten<sup>2)</sup>. Es kann durch die konstitutive Veränderung der Molekel sogar die eine Verseifungskonstante größer, die andere kleiner werden. Das Problem wird hierdurch maßlos verwickelt. In Ansehung der Beziehung (4) ist ferner zu sagen, daß die den Estern zugehörigen „Reinoxyde“ — die einfachen Äther und Carbonsäureanhydride — sehr schwer zu messen und hinsichtlich des Verseifungsvorganges von ganz anderem Charakter sind als die Ester<sup>3)</sup>.

Für die Überprüfung der Beziehungen (2) und (4) kommen daher vornächst nur solche Organo-Oxyde in Betracht, die nur auf einem Reaktionswege merklich hydrolysieren. Es sind das die Äther und die Organo-Oxyde mit Äthercharakter, deren Hydrolysegeschwindigkeit durch die Konstante der sauren Verseifung allein hinreichend gekennzeichnet ist. Wir haben uns daher seit dem Jahre 1921 dieser Stoffklasse zugewandt.

Was die einfachen gesättigten Äther anlangt, so liegt bis jetzt nur eine Arbeit aus unserem Institute<sup>4)</sup> vor. Für den Äthyläther wurde gemessen  $1.46 \times 10^{-11}$ , für den Isopropyläther  $6.59 \times 10^{-10}$  und für den Äthylisopropyläther  $1.50 \times 10^{-10}$ . Diese, sowie alle folgenden Konstanten, beziehen sich auf 25° und die Minute als Zeiteinheit. Die gefundene Konstante des Mischäthers liegt also zwischen dem geometrischen Mittel  $0.981 \times 10^{-10}$  und dem arithmetischen Mittel  $3.37 \times 10^{-10}$  der Konstanten der beiden Reinäther, aber näher dem ersteren. Die Beziehung (4) ist somit in roher Annäherung erfüllt.

Die einfachen gesättigten Äther sind schwer zu messen, weil sie außerordentlich langsam hydrolysieren. Sehr viel rascher verseifen die Alkylacetale. Als zweiwertige Äther hydrolysieren die Acetale stufenweise. Die Reaktion der ersten Stufe führt zu Halbacetal und Alkohol. Die Komponenten dieser zeitbestimmenden Reaktion sind also Alkohol und Halbacetal. Ihr gegenüber verläuft die Reaktion der zweiten Stufe, die Verseifung der Halbacetale, unmeßbar rasch<sup>5)</sup>.

Daher folgt aus den Komponenten der Methyl- und Äthylformale und ihren Faktoren:



nach dem Gesagten für die beiden Reinacetale und das Mischacetal:

$$k_1 = 2 p_1 q_1 \quad (5) \quad k_2 = 2 p_2 q_2 \quad (6) \quad k_m = p_1 q_2 + p_2 q_1 \quad (7)$$

<sup>2)</sup> A. Skrabal u. A. M. Hugetz, *Monatsh. Chem.* **47**, 17 [1926].

<sup>3)</sup> A. Skrabal, *Ztschr. Elektrochem.* **33**, 322 [1927].

<sup>4)</sup> A. Skrabal u. A. Zahorka, *Monatsh. Chem.* **63**, 1 [1933].

<sup>5)</sup> A. Skrabal, *Österr. Chemiker-Ztg.* **41**, 32 [1938].

Der Faktor 2 in (5) und (6) rührt davon her, daß in den beiden Reinacetalen zwei identische Äthersauerstoffatome vorhanden sind, während sie im Mischacetal verschieden sind. Die gemessenen Koeffizienten  $k_1$ ,  $k_2$  und  $k_m$  setzen sich aus zwei Gruppenkonstanten zusammen.

Nach den Versuchen von M. H. Palomaa und A. Salonen<sup>6)</sup> ist für Methylformal  $k_1 = 0.00187$ , Äthylformal  $k_2 = 0.00936$  und Methyläthylformal  $k_m = 0.00469$ . Auf der Basis der Komponententheorie ist es möglich, aus diesen drei Konstanten und aus der des Äthyläthers alle vier Faktoren zu berechnen.

Aus der Äthylätherhydrolyse folgt

$$p_2 = \sqrt{1.146 \times 10^{-11}} = 3.82 \times 10^{-6}$$

und aus dem  $p_2$  und der Gleichung (6) für Äthylformal:

$$q_2 = 1225.$$

Es bleiben noch die Gleichungen (5) und (7) mit den Unbekannten  $p_1$  und  $q_1$ . Weil diese Gleichungen quadratisch sind, berechnen sich je zwei Wurzeln:

$$p_1 = \begin{cases} 2.781 \times 10^{-6} \\ 1.049 \times 10^{-6} \end{cases} \quad q_1 = \begin{cases} 336.2 \\ 891.4 \end{cases}$$

Da in den Experimenten immer nur eine Geschwindigkeit zu beobachten ist, hat auch nur eine der Wurzeln  $p_1$  und  $q_1$  einen physikalischen Sinn. Es ist also eine Wahl zu treffen. Nun ist der Einfluß einer Substitution in der  $\alpha$ -Position zum Alkoholsauerstoff der Komponente bzw. zum Äthersauerstoff des Organo-Oxyds nach allen Erfahrungen sicher größer als der in der  $\beta$ -Position, d. h. es werden  $q_1$  und  $q_2$  weniger differieren als  $p_1$  und  $p_2$ . Wir dürfen uns daher für die in der zweiten Zeile stehenden Werte von  $p_1$  und  $q_1$  entscheiden.

Das errechnete  $p_1$  erlaubt es, noch nicht gemessene Geschwindigkeiten vorauszusagen. So folgt für den Methyläther:

$$k = (1.049 \times 10^{-6})^2 = 1.10 \times 10^{-12}$$

und für den Methyläthyläther:

$$k = 1.049 \times 10^{-6} \times 3.82 \times 10^{-6} = 4.01 \times 10^{-12}$$

Ziehen wir als gemessene Geschwindigkeiten noch die des Isopropyläthers und des Isopropylformals heran, so lassen sich weitere Geschwindigkeiten von Mischäthern und Mischformalen voraussagen. Aus ersterem folgt der Faktor:

$$p_3 = 2.567 \times 10^{-6}$$

und aus diesem  $p_3$  für das Isopropylhalbformal:

$$q_3 = 1403.$$

Bezieht man auf Methyl als Einheit, so ergibt sich für die beiden anderen Radikale:

	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
p (Alkohol).....	1	3.643	24.48
q (Halbformal).....	1	1.371	1.574

Im Einklang mit dem überwiegenden Einfluß der  $\alpha$ -Substitution gegenüber dem der  $\beta$ -Substitution ändert sich mit dem Alkyl der Alkoholfaktor p weit mehr als der Faktor q des Halbformals. In erster Annäherung

<sup>6)</sup> B. 67, 424 [1934].

kann man  $q$  für alle Halbacetale ein und desselben Aldehyds (Ketons) konstant setzen. Alsdann folgen aus den Formeln (5) bis (7) folgende Näherungsregeln:

1. Die Hydrolysekonstante eines Mischacetals ist gleich dem arithmetischen Mittel aus den Konstanten der beiden Reinacetale.

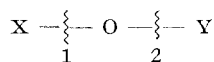
2. Die Hydrolysekonstante eines Acetals (Ketals) läßt sich aus den Faktoren  $p$  der Alkohole und den Faktoren  $q$  der Aldehyde (Ketone) berechnen. Wie jeder Alkohol, so ist auch jeder Aldehyd (Keton) durch einen Faktor charakterisiert, aus welchen Faktoren sich die Hydrolysegeschwindigkeit aller Acetale berechnet.

Das ist die von mir 1926 aufgestellte Regel der Acetalhydrolyse oder „ $p$ - $q$ -Regel“. Wesentliche Abweichungen von ihr zeigen sich erst bei cyclischen Acetalen<sup>7)</sup> mit starker Spannung. Sie gilt aber nicht nur für Acetale (Ketale), sondern auch für die Alkylderivate der Orthocarbon-säuren, die ja ebenfalls Äthercharakter besitzen. Aus den vorliegenden Messungen an acyclischen Äthern lassen sich etwa 14 Faktoren und aus letzteren 364 Geschwindigkeitskoeffizienten berechnen, die über den ungeheuren Bereich von 20 Zehnerpotenzen verteilt sind, und die — soweit Messungen vorliegen — mit den beobachteten Koeffizienten gehörig übereinstimmen.

Nach diesem Erfolge durfte man erwarten, daß es sich hier um eine allgemeingültige Näherungsmethode der Berechnung von Hydrolysegeschwindigkeiten handelt. Es ist aber nicht so. Aus qualitativen Beobachtungen weiß man seit langem, daß die Äther der Enole im Gegensatz zu den Äthern der Alkohole sehr rasch hydrolysieren. Die erste Messung an einem Enoläther wurde an meinem Institute von A. Zahorka und K. Weimann<sup>8)</sup> vorgenommen. Für den Vinyläthyläther ergab sich  $k = 173$ , ein Wert, der in der Tat um 13 Zehnerpotenzen größer ist als das  $k = 1.46 \times 10^{-11}$  des Äthyläthers. Für den Divinyläther war daher nach der Komponententheorie der ungeheure Wert  $k = 2.05 \times 10^{15}$  zu erwarten. Die Messung<sup>9)</sup> ergab jedoch zu unserer Überraschung  $k = 0.50$ , also einen Wert, der  $4 \times 10^{15}$ -mal kleiner ist als der von der Komponententheorie geforderte.

Die Gleichungen der Komponententheorie können daher nicht den Anspruch auf Näherungsformeln erheben, sie müssen vielmehr Grenzfälle einer umfassenderen Theorie sein, deren Grundvorstellungen ich bereits im Jahre 1921 dargelegt habe<sup>10)</sup>. Ihr Ausbau sei hier vorgenommen und als „Radikaltheorie“ bezeichnet.

Wie schon J. H. van't Hoff dargetan hat, besitzt ein Körper mit einem Äthersauerstoff:



zwei Bindestellen, an welchen die hydrolysierende Molekel aufgespalten zu werden vermag. Grundsätzlich wird die Aufspaltung an beiden Bindestellen statthaben, so daß zwei verschiedene Elementarakte zu demselben Ergebnis führen, das durch die Reaktionsgleichung (1) dargestellt wird.

<sup>7)</sup> R. Leutner, Monatsh. Chem. **60**, 317 [1932]; **66**, 222 [1935].

<sup>8)</sup> Monatsh. Chem. **71**, 229 [1938].

<sup>9)</sup> A. Skrabal u. R. Skrabal, Ztschr. physikal. Chem. [A] **181**, 449 [1938].

<sup>10)</sup> A. Skrabal u. O. Ringer, Monatsh. Chem. **42**, 9 [1921].

Derartige „Nebenreaktionen“, die intramolekular verschieden, intermolekular identisch sind, habe ich „Quasinebenreaktionen“ benannt.

Die Loslösungsgeschwindigkeiten der Radikale seien mit  $k_1$  und  $k_2$  bezeichnet. Diese Eigengeschwindigkeiten werden aber notwendig beeinflusst von dem anderen Liganden, der an den Äthersauerstoff gebunden ist. Sind  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  die Beeinflussungsfaktoren, und nehmen wir noch an, daß eine weitere Rückwirkung nicht mehr oder nur in verschwindendem Ausmaße statthat, so werden die Hydrolysekonstanten der beiden Reinäther und des Mischäthers durch die Gleichungen dargestellt:

$$k_r = 2 k_1 \lambda_1 \quad (8) \quad k_p = 2 k_2 \lambda_2 \quad (9) \quad k_m = k_1 \lambda_2 + k_2 \lambda_1 \quad (10)$$

In diesen Gleichungen sind vier Unbekannte. Keine der letzteren hat für sich einen physikalischen Sinn, einen solchen haben nur die Produkte  $k\lambda$ . Im Reinäther spaltet X mit der Geschwindigkeit  $k_1\lambda_1$ , im Mischäther mit der Geschwindigkeit  $k_1\lambda_2$ , und das entsprechende gilt für Y. Alsdann folgen  $k_1\lambda_1$  und  $k_2\lambda_2$  aus (8) und (9) und die beiden Produkte des Mischäthers aus dem Gleichungssystem zu:

$$2 k_1 \lambda_2 = k_m \pm \sqrt{k_m^2 - k_r k_p} \quad (11)$$

$$2 k_2 \lambda_1 = k_m \mp \sqrt{k_m^2 - k_r k_p} \quad (12)$$

Wenn in (11) das Positivzeichen gilt, gilt in (12) das Negativzeichen und umgekehrt, denn nur bei Verschiedenheit der Zeichen sind (11) und (12) mit (10) identisch erfüllt.

Nach der Komponententheorie kommt auf einen Äthersauerstoff ein Faktorenprodukt, nach der Radikaltheorie entfallen, entsprechend den beiden Äthervalenzen, auf einen Äthersauerstoff zwei Produkte  $k\lambda$ . Daher sind die Gleichungen (5) bis (7) der Komponententheorie für einen zweiwertigen Äther (Acetal) von derselben Gestalt wie die Gleichungen (8) bis (10) der Radikaltheorie für einen einwertigen Äther.

Die Spaltungsgeschwindigkeiten in (11) und (12) sind nur dann reell und von einem physikalischen Sinn, wenn:

$$k_m \geq \sqrt{k_r k_p} \quad (13)$$

oder in Worten: Die Hydrolysekonstante des Mischäthers ist größer und nur im Grenzfall ebenso groß wie das geometrische Mittel aus den Konstanten der beiden Reinäther. In diesem Grenzfall ist  $k_1\lambda_2 = k_2\lambda_1$ , oder der Mischäther wird an den beiden Bindestellen gleich rasch aufgespalten.

In dem Grenzfall wird die Gleichung (13) identisch mit der Gleichung (4) der Komponententheorie. Die Gleichungen der Komponententheorie haben somit den Charakter von Grenzesetzen, welche im Experiment sehr häufig angenähert erfüllt sind.

In dem Grenzfall spalten die Radikale X und Y im Mischäther mit der gleichen Geschwindigkeit, die natürlich eine andere ist als die in den Reinäthern. In dieser, sowie in einem weiteren Grenzfall geben die Gleichungen (11) und (12) eindeutige Lösungen. Dieser zweite Grenzfall ist  $\lambda_2 = \lambda_1 = \lambda$ , was besagt, daß die Radikale X und Y das reagierende Radikal gleich stark beeinflussen. Alsdann ist:

$$\left. \begin{aligned} 2 k_1 \lambda &= 2 k_m - k_p = k_r \\ 2 k_2 \lambda &= 2 k_m - k_r = k_p \end{aligned} \right\}$$

oder:

$$k_m = \frac{1}{2} (k_r + k_p) \tag{14}$$

und in Worten: Die Hydrolysekonstante des Mischäthers ist gleich dem arithmetischen Mittel aus den Konstanten der Reinäther. In diesem Grenzfalle spalten die Radikale im Mischäther und in den Reinäthern mit derselben Geschwindigkeit.

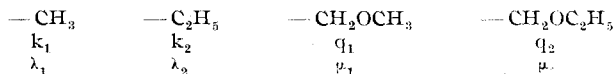
Unsere Messungen an den Äthyl- und Isopropyläthern bei verschiedenen Temperaturen haben ergeben, daß das beobachtete  $k_m$  in die beiden Grenzfälle hineinfällt.

Von den beiden Grenzfällen abgesehen, sind die Lösungen (11) und (12) zwar quantitativ aber zweideutig, sie sind ein „Entweder-Oder“. Um zwischen den beiden Möglichkeiten zu entscheiden, müssen weitere Erfahrungen herangezogen werden.

So folgt für  $k_1 \lambda_2$  und  $k_2 \lambda_1$  des Äthylisopropyläthers  $0.73 \times 10^{-11}$  und  $3.3 \times 10^{-10}$ . Weil die Hydrolysegeschwindigkeit der Äther mit der Carbierung des  $\alpha$ -Kohlenstoffes erfahrungsgemäß zunimmt, darf man vielleicht schließen, daß das Isopropyl auch im Mischäther rascher spaltet als das Äthyl. Alsdann erfolgt im Mischäther die Spaltung zu 88% auf der Isopropylseite und zu 12% auf der Äthylseite.

Eine sichere Entscheidung ist beim Vinyläthyläther zu treffen, weil hier die „Doppelbindungsregel“ von O. Schmidt<sup>11)</sup> herangezogen werden kann. Bei diesem Mischäther ist  $\sqrt{k_r k_p}$  gegenüber  $k_m$  verschwindend klein und daher die Spaltung praktisch einseitig, indem für Äthyl  $k_1 \lambda_2 = 173$  und für Vinyl  $k_2 \lambda_1 = 1.06 \times 10^{-14}$  folgt. Der Mischäther wird praktisch zu 100% auf der Äthylseite und nur zu  $6.07 \times 10^{-15}$ % auf der Vinylseite gespalten. Während in den Reinäthern das Vinyl  $3.42 \times 10^{10}$ -mal rascher reagiert als das Äthyl, hydrolysiert im Mischäther umgekehrt das Äthyl  $1.63 \times 10^{16}$ -mal rascher als das Vinyl. Die Aussagen der Doppelbindungsregel werden also durch die kinetischen Messungen zahlenmäßig belegt.

Zum Abschluß sei die „Radikaltheorie“ auch noch auf die Mischacetale angewandt. Nehmen wir als Beispiel die gemessenen Methyl- und Äthylformale her. Die Eigengeschwindigkeiten und Beeinflussungsfaktoren der vier Radikale seien:



und damit die Geschwindigkeitskonstanten der drei Formale:

$$\left. \begin{aligned} k_r &= 2(k_1 \mu_1 + q_1 \lambda_1) \\ k_p &= 2(k_2 \mu_2 + q_2 \lambda_2) \\ k_m &= k_1 \mu_2 + k_2 \mu_1 + q_1 \lambda_2 + q_2 \lambda_1 \end{aligned} \right\} \tag{15}$$

entsprechend den vier Äthervalenzen in den Acetalen und den acht verschiedenen Spaltungsgeschwindigkeiten in den drei Formalen.

Unter Zuhilfenahme einer „Spaltungsregel“ läßt sich ihre Zahl auf vier vermindern. Weil die Äther der Geminole sehr viel rascher hydrolysieren

<sup>11)</sup> Ztschr. Elektrochem. **39**, 976 [1933]; **43**, 238, 853 [1937].

als die der Alkohole, darf man schließen, daß die Aufspaltung praktisch allein an den acetalischen Bindestellen oder den Geminolbindungen erfolgt. Alsdann kann man die  $k_{\mu}$ -Glieder gegenüber den  $q_{\lambda}$ -Gliedern vernachlässigen und erhält:

$$k_r = 2 q_1 \lambda_1, \quad k_p = 2 q_2 \lambda_2, \quad k_m = q_1 \lambda_2 + q_2 \lambda_1 \quad (16)$$

Die Gleichungen sind von derselben Form wie die Beziehungen (5) bis (7) der Komponententheorie, haben aber einen anderen Sinn. Macht man die Annahme, daß das Äthoxyl auch im Mischacetal rascher spaltet als das Methoxyl, so folgt aus den Messungen von Palomaa und Salonen nach (16) für das Methoxyl im Reinformal  $q_1 \lambda_1 = 0.000935$  und im Mischformal  $q_2 \lambda_1 = 0.00128$  und für das Äthoxyl im Reinformal  $q_2 \lambda_2 = 0.00468$  und im Mischformal  $q_1 \lambda_2 = 0.00341$ .

In der Regel — die Vinyläther bilden eben eine Ausnahme — fand im Mischäther eine Angleichung statt. Die Gleichheit der Geschwindigkeit der beiden Radikale, die im Reinäther XOX a priori gegeben ist, ist im Mischäther häufig angenähert erfüllt. Diese Angleichung gilt auch hinsichtlich des Charakters der Verseifung, was ich in der Weise dartat, daß ich bei den Estern zeigte, daß in ihnen das Alkyl „acylartig“ und das Acyl „alkylartig“ ist. Über die weiteren Methoden zur Ermittlung der Aufspaltungsstelle möge in dem ausgezeichneten Bericht von F. Adickes<sup>12)</sup> nachgesehen werden.

## 79. James Kenner und Frank Morton: Umwandlung der Carbonsäuren in Ketone mit Hilfe ihrer Bleisalze.

[Aus d. College of Technology, Manchester.]

(Eingegangen am 20. Januar 1939.)

Gelegentlich früherer Versuche<sup>1)</sup> beobachteten wir, daß bei der Destillation der Kalksalze der *o*-, *m*- oder *p*-Chlor-phenylessigsäure anstatt der entsprechenden Ketone unter Enthaloxygenierung das Dibenzylketon entstand; die Destillation der Bleisalze lieferte aber glatt das gesuchte Keton. Diese Ergebnisse ermutigten uns, die Möglichkeit einer allgemeineren Verwendung von Bleisalzen zur Ketondarstellung zu untersuchen. Eine alte Beobachtung von Brückner über die Bildung eines Ketons aus cerotinsaurem Blei<sup>2)</sup>, die Herstellung des Fenchocamphorons und des Camphenilons durch Komppa und Hintikka<sup>3)</sup> und eine beiläufige Bemerkung von Ruzicka<sup>4)</sup> waren die einzigen uns auf diesem Gebiete bekannten Angaben. Und doch entsprechen im allgemeinen die Bleisalze den theoretischen Forderungen besser als die Calcium- oder Bariumsalze. Denn die Bildungsweise von Kohlenwasserstoffen bzw. Ketonen aus carbonsauren Salzen entspricht ganz dem Verhalten von Organomagnesiumverbindungen gegen Hydroxyl- oder Amino-Körper bzw. Carbonsäure-ester:

<sup>12)</sup> Chem.-Ztg. **61**, 167 [1937].

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London, **1934**, 679.

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. [1] **57**, 17 [1852].

<sup>3)</sup> B. **47**, 1550 [1914].

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta **9**, 514 [1927].