

297. Einar J. Salmi: Untersuchungen über ätherartige Verbindungen, VI. Mittel.*): Zur Kenntnis der konstitutiven Faktoren bei der sauren Hydrolyse der Ester aliphatischer Carbonsäuren.

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

(Eingegangen am 7. Juli 1939.)

Durch zahlreiche Untersuchungen über die saure Hydrolyse der Ester aliphatischer Carbonsäuren¹⁾ wurde erkannt, daß ein konstanter Einfluß der Substituenten auf die Hydrolysegeschwindigkeit lange nicht immer festzustellen ist. Es ist daher nicht möglich, die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von der Konstitution der Ester durch ein so einfaches Faktorgesetz im Ostwaldschen Sinne wiederzugeben, während in einigen anderen, der Esterhydrolyse nicht ganz fern stehenden Fällen die reaktionskinetischen Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten mit ziemlicher Genauigkeit vorauszuberechnen sind²⁾. Die Ursache der Veränderlichkeit des Einflusses eines und desselben auch positionell gleichstehenden Substituenten auf die Geschwindigkeit der sauren Esterhydrolyse ist nicht befriedigend begründet worden.

Skrabal hat wiederholt die Möglichkeit ausgesprochen³⁾, daß die Verhältnisse bei der Esterhydrolyse dadurch verwickelt werden, daß die Esterverseifung eine „Vielwegsreaktion“ ist und neben der sauren Hydrolyse die alkalische Verseifung und die unkatalysierte Wasserverseifung sich geltend machen. Nach ihm sind die verschiedenen Hydrolysenarten aus irgendeinem Grunde so eng miteinander verkoppelt, daß ihre Geschwindigkeiten unter Einwirkung des Substituenten verhindert werden, sich frei zu verändern⁴⁾. Es ist nicht zu leugnen, daß durch das von Skrabal vorgelegte Tatsachenmaterial seine Auffassung gestützt werden kann⁵⁾. Unserer Ansicht nach aber können diese Tatsachen wenigstens bei den Estern auch anders gedeutet werden. Weil die Symbiose zwischen alkalischer Verseifung und unkatalysierter Wasserverseifung der Ester ganz weitgehend ist⁶⁾, ist wohl zu erwarten, daß ein in das Molekül eintretender Substituent einen ziemlich analogen Einfluß auf die Geschwindigkeiten beider genannter Hydrolysen-

*) V. Mittel.: Salmi u. Renkonen, B. **72**, 1107 [1939].

¹⁾ Z. B. Skrabal, B. **72**, 446 [1939]; Ztschr. Elektrochem. **33**, 322 [1927]; Salmi, Ann. Univ. Aboensis A **3**, Nr. 3, 29 [1932]; Palomaa, B. **71**, 480 [1938]; vergl. weiter Olsson, Die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit der Ester von der Konstitution, Lund 1927.

²⁾ Elektrolytische Dissoziationskonstante der Carbonsäuren (Ostwald, Ztschr. physik. Chem. **3**, 170 [1889]; Wegscheider, Monatsh. Chem. **23**, 287 [1902]; Ztschr. Elektrochem. **18**, 277 [1912]); Hydrolysegeschwindigkeit der Acetale u. Ketale (Skrabal, Brunner u. Airoidi, Ztschr. physik. Chem. **111**, 124 [1924]; Skrabal, B. **72**, 446 [1939]); reaktionskinetische Eigenschaften bei *m*- und *p*-substituierten Benzolderivaten (Hammett, Journ. Amer. Soc. **59**, 96 [1937]; weiter Schwarzenbach u. Rudin, Helv. chim. Acta **22**, 360 [1939]). — Sehr beachtenswert sind auch die von Palomaa gefundenen Regelmäßigkeiten bei der Einwirkung eines Sauerstoffsubstituenten auf die Hydrolysegeschwindigkeit der Ester, Säureamide und Nitrile (Ann. Acad. Scient. fenn. A. **10**, Nr. 16, 17 [1917]).

³⁾ Zuletzt B. **72**, 447 [1939]; daselbst auch Literaturangaben.

⁴⁾ Z. B. Ztschr. Elektrochem. **33**, 344 [1927].

⁵⁾ Skrabal u. Zahorka, Monatsh. Chem. **46**, 571 [1926].

⁶⁾ Palomaa, Salmi u. Korte, B. **72**, 793 [1939].

arten ausübt, ohne daß hierbei die Erhöhung der Geschwindigkeit der Wasserverseifung die Öffnung eines „Sicherheitsventils“ bedeutete⁷⁾.

Die saure Hydrolyse und die Wasserverseifung der Ester werden aber, wenigstens durch die Substituenten auf der Alkylseite, nicht auf entsprechende Weise beeinflußt⁸⁾. Die sehr interessanten Beispiele von Skrabal und Zahorka, bei denen die Geschwindigkeit der Wasserverseifung oder sauren Hydrolyse durch die vorhandenen Zustände höherer intramolekularer Spannungen erhöht wird, beziehen sich auch nur ausnahmsweise auf die saure Ester-Hydrolyse der Ester⁸⁾. Nimmt man nach Skrabal an, daß die Verhältniszahl $\nu = \frac{k_w}{2k_a k_s w}$ als quantitatives Maß des Spannungszustand des Esters angäbe⁹⁾, so erhält man durch Vergleichen der Größe des k_w -Wertes mit derjenigen der k_s - und k_a -Werte bei den gewöhnlichen Estern ohne Ringbildung oder Anhäufung von Acylatgruppen das Ergebnis, daß bei ihnen kein Zustand höherer intramolekularer Spannung sich geltend macht. Die Geschwindigkeit der Wasserverseifung bleibt übrigens bei den betrachteten Estern in bezug auf diejenige der sauren Hydrolyse so gering, daß unseres Erachtens die Ansicht recht berechtigt scheint, daß in diesem Fall die Veränderung des k_s -Wertes auf Grund der konstitutiven Veränderung des Estermoleküls nicht in größerem Maße von derselben des k_w -Wertes beeinflußt werde.

Es muß aber besonders beachtet werden, daß wegen des bifunktionellen Charakters der Carbalkoxygruppe, d. h. wegen der Verschiedenheit der anhydridischen und ätherartigen Bindung des Kettensauerstoffatoms die Ester in einigen Fällen — ungeachtet ihres Ester-Charakters — als Äther hydrolysiert werden. Eine derartige vom Wasserstoffion katalysierte Ätherhydrolyse der Ester ist bisher nur bei einigen Estern mit tertiärer Alkoholgruppe gefunden worden¹⁰⁾. Doch ist es wohl möglich, daß in besonderen Fällen auch Ester mit primärer und insbesondere mit sekundärer Alkoholgruppe als Äther hydrolysiert werden. Diese Eigentümlichkeit ist bei den Estern solcher Alkohole zu erwarten, bei denen die Bindung zwischen Alkyl und Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe, wie bei den tertiären Alkoholen, auf Grund der konstitutiven Eigentümlichkeiten des Moleküls recht lose ist¹¹⁾. Bei der Untersuchung der Gesetzmäßigkeiten der Substituenteneinwirkung auf die Ester-Hydrolyse dürfen natürlich solche Ester, die als Äther hydrolysiert werden, wegen des verschiedenartigen Reaktionsmechanismus und demzufolge wegen ungleichartigen Substituenten-Einflusses nicht mit denjenigen verglichen werden, die esterartig hydrolysiert werden.

Zu den normal hydrolysierbaren Estern gehören aber nicht die Alkylacylformale $R.CO.O.CH_2.O.R'$, die in saurer Lösung im allgemeinen nicht als Ester, sondern vielmehr als Acetale hydrolysiert werden. Diese Sachlage ist zuerst von Skrabal aufgezeigt worden; es wird aber unserer Ansicht

7) Skrabal, Ztschr. Elektrochem. **33**, 344 [1927].

8) Vergl. auch Palomaa, Salmi u. Wallin, B. **68**, 609 [1935].

9) Skrabal u. Zahorka, Monatsh. Chem. **53**—**54**, 573 [1929]. — Die Exaktheit dieser Annahme ist nach unserer Meinung wohl schwer zu begründen.

10) Z. B. Salmi, B. **72**, 325 [1939]. Dasselbst auch Literaturangaben.

11) Z. B. Anisalkohol, Benzhydrol, Xanthydrol u. Fluorenaalkohol. Vergl. auch v. Auwers, B. **64**, 533 [1931].

nach in seinen Untersuchungen dem Anteil der Esterhydrolyse der Mischformale eine verhältnismäßig zu große Bedeutung beigemessen¹²⁾.

Obgleich die Hydrolyse dieser recht interessanten Verbindungen eigentlich außerhalb dieser Untersuchung bleibt, ist es jedoch angebracht, auch sie hier kurz zu berühren.

In Tafel 1 werden die Geschwindigkeitskoeffizienten der sauren Hydrolyse und deren Temperaturkoeffizienten für die Ätherderivate des Formaldehyd-acetals, Acetaldehyd-acetals und Alkyl-acetyl-formals und die Verhältniszahlen der Geschwindigkeitskoeffizienten der Äthyl- und Methyl-derivate wiedergegeben.

Tafel 1.

	k_{25}	$k_{35} : k_{25}$	$k_{\text{Äthyl}} : k_{\text{Methyl}}$
I. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	0.00985	4.1 ¹³⁾	5.3 ¹⁴⁾
II. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. . .	68.5 ¹⁵⁾	3.5 ¹⁶⁾	3.5 ¹⁷⁾
III. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	0.525	etwa 3.3	3.5 ¹⁸⁾

Nimmt man besonders darauf Rücksicht, daß die Acetylgruppe der Verbindung III in der 1.4-Stellung dem acetalischen Sauerstoffatom gegenüber die Hydrolysegeschwindigkeit stark herabsetzen kann, scheint es nicht unbegründet, festzustellen, daß bei den Übergängen: Verb. I \rightarrow Verb. II und Verb. I \rightarrow Verb. III die Hydrolysenkonstanten des Formals entsprechend verändert werden und daß bei der sauren Hydrolyse der Alkyl-acyl-formale die Merkmale des Acetalcharakters sich deutlich bemerkbar machen. Weiter lohnt es sich zu bemerken, daß beim Übergang $-\text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{O}- \rightarrow -\text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{O}-$ bei der Verbindung II¹⁹⁾ und $-\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}- \rightarrow -\text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{O}-$ bei der Verbindung III²⁰⁾ die Hydrolysierbarkeit wieder analog erhöht wird, obgleich beim Vorliegen der Esterhydrolyse im letzteren Falle eine Erniedrigung der Hydrolysegeschwindigkeit zu erwarten wäre²¹⁾. Geht durch den Übergang des Alkyl-acyl-formals in das Diacyl-formal die noch vorhandene Alkylgruppe verloren, wird auch seine Fähigkeit, als Acetal hydrolysiert zu werden, aufgehoben, und die Verbindung zeigt danach typische Eigenschaften eines Esters²²⁾.

Skrabal hat wiederholt die Ansicht ausgesprochen, daß bei den Äthern die Alkylgruppen und bei den Estern die Acyl- und Alkylgruppen sich gegenseitig so beeinflussen können, daß die resultierenden Hydrolysierbarkeiten dieser Gruppen gleich groß werden, d. h., daß bei den Äthern die Hydrolyse-reaktion in nahezu gleichem Ausmaße an den beiden ätherartigen Bindungen des Sauerstoffs und bei den Estern an der anhydridischen und ätherartigen Bindung erfolgt²³⁾. Unserer Meinung nach aber werden manche Eigentüm-

¹²⁾ Salmi, B. **72**, 323 [1939]. Dasselbst auch Literaturangaben.

¹³⁾ Salmi, Ann. Univ. Aboensis A **3**, Nr. 3, 118 [1932].

¹⁴⁾ Palomaa u. Salonen, B. **67**, 428 [1934].

¹⁵⁾ Palomaa u. Aalto, B. **66**, 469 [1933].

¹⁶⁾ Palomaa u. Salonen, B. **67**, 426 [1934].

¹⁷⁾ Leutner, Monatsh. Chem. **60**, 348 [1932].

¹⁸⁾ Palomaa u. Jaakkola, B. **67**, 950 [1934].

¹⁹⁾ Skrabal u. Mirtl, Ztschr. physik. Chem. **111**, 104 [1924].

²⁰⁾ Skrabal, Brunner u. Airoidi, Ztschr. physik. Chem. **111**, 116 [1924].

²¹⁾ Skrabal u. Mirtl, Ztschr. physik. Chem. **111**, 105 [1924].

²²⁾ Z. B. Salmi, Ann. Univ. Aboensis A **3**, Nr. 3, 117 [1932].

²³⁾ Z. B. Skrabal, Brunner u. Airoidi, Ztschr. physik. Chem. **111**, 127 [1924].

lichkeiten bei den Hydrolysenreaktionen nur dadurch verständlich, daß man, auf die Möglichkeit der gegenseitigen Beeinflussung verzichtend, von der Annahme ausgeht, daß bei der Hydrolysenreaktion in erster Linie nur eine der ungleichwertigen Bindungen des Sauerstoffatoms angegriffen wird²⁴). Auch der Fall „Äthyl-vinyl-äther und Divinyl-äther“, der nach Skrabal überraschend ist²⁵), wird hierdurch leichter begreiflich. Obgleich es nicht möglich ist, die Reaktionsart des unbeständigen Vinylalkohols bei der Ätherbildung experimentell zu bestimmen, ist es aus Analogiegründen wahrscheinlicher, daß dieser, wie die Carbonsäuren, Halbacetale, *tert.* Alkohole usw., lieber die Hydroxylgruppe als den Wasserstoff abspaltet²⁴). Demgemäß würde auch bei der Gegenreaktion der Äthyl-vinyl-äther z. B. so aufgespalten werden: $\text{CH}_2\text{:CH-}\ddot{\text{O}}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$. Daß diese Verbindung schneller als der Divinyl-äther hydrolysiert wird, wäre darauf zurückzuführen, daß die Fähigkeit der Äthoxygruppe zur Alkoholbildung bei der Hydrolysenreaktion durch Einfangen des Wasserstoffs aus dem Wasser größer ist als die der Vinyloxygruppe, denn hierbei würde die erstgenannte Gruppe eine ganz normale Reaktionsweise, die letztgenannte dagegen eine anomale zeigen. Auch wenn der enolartige Vinylalkohol eine größere normale Reaktionsfähigkeit zeigt als der Äthylalkohol, so kann doch die anomale Fähigkeit jenes kleiner als die normale dieses sein, und diese Sachlage wird auch bei der Hydrolysenreaktion offenbar. Um ein anderes Beispiel anzuführen; auf Grund der Tatsache, daß z. B. Äthyl-*tert.* butyl-äther in saurer Lösung schnell hydrolysiert wird, ist nicht ohne weiteres zu folgern, daß auch Di-*tert.* butyl-äther eine noch größere Hydrolysen geschwindigkeit aufweisen könnte²⁶).

Als Merkmale der normalen Esterhydrolyse der Ester sind unseres Erachtens u. a. der Temperaturkoeffizient der Hydrolysen geschwindigkeit und auch die ziemlich konstante Einwirkung der Alkoholkomponente auf die Hydrolysen geschwindigkeit anzusehen²⁷). Während der Temperaturkoeffizient bei den ätherartig hydrolysierenden Estern $k_{35}:k_{25}$ etwa 4 und bei den acetalartigen etwa 3.2 ist, ist er bei den gewöhnlichen Estern 2.5—2.3. Die

Tafel 2. $k_{25}\times 10^5$ -Werte der Ester mit Methyl-, Äthyl- oder Isopropylalkohol-Komponente.

	Methyl	Äthyl	Isopropyl	Meth./Äth.	Meth./Isoprop.
Essigsäure	680 ²⁸)	658 ²⁸)	370 ²⁸)	1.03	1.84
Propionsäure	724 ²⁸)	706 ²⁸)	391	1.03	1.85
Methoxy-essigsäure	373 ²⁸)	393 ²⁸)	224 ²⁸)	0.95	1.75
β -Alkoxy-propionsäure ...	147 ²⁸)	133 ²⁸)	75.5 ²⁸)	1.11	1.95
Glykolsäure	724 ²⁸)	716 ²⁸)	386	1.01	1.85
Milchsäure	780 ²⁸)	766	438	1.02	1.78
α -Oxy-isobuttersäure	234	205 ²⁸)	104	1.14	2.22
Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1)	386	374	175	1.03	2.20

²⁴) Vergl. auch Salmi, B. 72, 319 [1939].

²⁵) A. Skrabal u. R. Skrabal, Ztschr. physik. Chem. 181, 449 [1938]; A. Skrabal, B. 72, 449 [1939]. ²⁶) Skrabal u. Hugetz, Monatsh. Chem. 47, 35 [1926].

²⁷) Palomaa, Salmi u. Suoja, B. 72, 313 [1939]; Salmi, B. 72, 319 [1939].

²⁸) Palomaa, Ann. Acad. Scient. fenn. A 4, Nr. 2 [1913]; Palomaa, B. 71, 480 [1938]; Palomaa u. Jaakkola, B. 67, 949 [1934].

konstante Einwirkung der Alkoholkomponente geht aus den Daten in der Tafel 2 hervor, wo auch die Verhältniszahlen zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten der Ester mit Methyl- und Äthyl-alkoholkomponente und Methyl- und Isopropyl-Komponente angegeben werden.

Abweichend, unserer Meinung nach anomal, verhalten sich, wie die Verhältniszahlen der Tafel 3 zeigen, einige Ester, deren Säurekomponenten entweder die ersten Homologen der verschiedenen Säurereihen sind oder in der α -Stellung stark negativierende Substituenten, wie Chlor, enthalten.

Tafel 3. $k_{25} \times 10^5$ -Werte bei der sauren Hydrolyse.

	Methyl	Äthyl	Isopropyl	Meth./Äth.	Meth./Isoprop.
Ameisensäure ²⁸⁾	14 500	18 700	16 800	0.72	0.86
Oxalsäure ²⁹⁾	960	530		1.81	
Chloressigsäure	456	450	369	1.01	1.24
Dichloressigsäure	1 270	718	230	1.77	5.52

Auch die Kohlensäure-ester zeigen ein ganz anomales Verhalten³⁰⁾. Der Temperaturkoeffizient ist bei den Estern der Ameisensäure, Chloressigsäure und Dichloressigsäure von normaler Größe (etwa 2.4). Auf die saure Hydrolyse dieser Ester wird in anderem Zusammenhang näher eingegangen. Die Wasserverseifung der Trichloressigsäure-ester ist früher näher erörtert worden³¹⁾. Die Anzahl der Säuren, deren *n*-Alkylester anomal hydrolysiert werden, scheint sich jedenfalls auf einige einzelne Fälle zu beschränken.

Bei den übrigen Estern sind wohl gewisse gesetzmäßige Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und Hydrolysegeschwindigkeit wahrzunehmen. Daß solche Regelmäßigkeiten, falls sie wirklich real sind, im folgenden nur annähernd gültig zu sein scheinen, hat wohl mehrere Ursachen. In der vorliegenden Untersuchung wird die mögliche Einwirkung des individuellen Charakters der Substituenten nahezu völlig außer acht gelassen. Dieser Einfluß scheint jedenfalls gering zu sein. Auch der Einfluß der Länge der Molekülkette auf die Geschwindigkeit der sauren Hydrolyse ist ziemlich belanglos. Dies geht auch aus den Werten hervor, die von uns bei der Untersuchung über die Hydrolysegeschwindigkeit der Ester vom Typus $R.O.CH_2.CO.O.CH_2.CH_2.O.R'$ (R und $R' = H, CH_3, CH_3.CH_2$ oder $CH_3.CH_2.CH_2$) erhalten wurden.

Die Ermittlung der Regelmäßigkeiten wird in hohem Grade dadurch erschwert, daß ohne Zweifel viele k_s -Werte mit sehr beträchtlichen Versuchsfehlern behaftet sind. Dies gilt besonders für die langsam hydrolysierenden, im Wasser schwer löslichen Ester.

Daß ein Substituent in entfernterer Position nur einen geschwächten Einfluß auf die Hydrolysegeschwindigkeit ausübt, wird auch durch die k_s -Werte der niedrigsten *n*-Alkylester der normalen Fettsäuren bestätigt.

Diese Werte zeigen, daß die Hydrolysegeschwindigkeit des Esters durch Verlängerung der Kohlenstoffkette der Acylkomponente von der Buttersäure an kaum mehr beeinflusst wird.

²⁸⁾ Vergl. International Critical Tables VII, 135 [1930].

³⁰⁾ Z. B. Palomaa, Salmi u. Suoja, B. **72**, 313 [1939].

³¹⁾ Palomaa, Salmi u. Korte, B. **72**, 790 [1939].

³²⁾ Salmi, Ann. Univ. Aboensis A **3**, Nr. 3 [1932].

In Tafel 6 werden die von Palomaa ermittelten k_{25} -Werte der *n*-Alkylester der Glykolsäure und *n*-Alkoxy-essigsäuren wiedergegeben²⁸⁾. Der erste Wert bezieht sich auf die Essigsäure.

Tafel 4. $k_3 \times 10^5$ -Werte der [Oxy- und Alkoxy-äthyl]-alkoxy-acetate, $R.O.CH_2.CO.O.CH_2.CH_2.O.R'^{32)}$.

R	R'	k_{15}	k_{25}	k_{35}	k_{25}/k_{15}	k_{35}/k_{25}
CH ₃	H	105	280	721	2.67	2.58
CH ₃	CH ₃ .CH ₂	94.7	271	664	2.86	2.45
CH ₃	CH ₃ .CH ₂ .CH ₂	93.8	251	646	2.72	2.57
CH ₃ .CH ₂	H	100	266	712	2.66	2.68
CH ₃ .CH ₂	CH ₃	92.8	249	650	2.68	2.61
CH ₃ .CH ₂	CH ₃ .CH ₂	93.8	248	636	2.64	2.56
CH ₃ .CH ₂	CH ₃ .CH ₂ .CH ₂	91.4	249	617	2.72	2.48
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ ..	H	99.0	264	679	2.67	2.57
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ ..	CH ₃	90.5	260	627	2.87	2.41
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ ..	CH ₃ .CH ₂	90.0	237	632	2.63	2.67
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ ..	CH ₃ .CH ₂ .CH ₂	95.2	250		2.63	
CH ₃	CO.CH ₂ .O.CH ₃	97.5	261	660	2.68	2.53
CH ₃ .CH ₂	CO.CH ₂ .O.CH ₂ .CH ₃ ..	96.6	252	650	2.61	2.58

Vergleicht man die entsprechenden k_3 -Werte in den Tafeln 5 und 6, so bekommt man den Eindruck, als ob das Sauerstoffatom in α -Position der unverzweigten Kette in erster Linie nur die Einwirkung der fehlenden, durch dasselbe ersetzten Methylengruppe kompensiere. Es hat den Anschein, als ob das Sauerstoffatom in diesem Fall nicht als ein eigentlicher Substituent, sondern nur als Verlängerer der Kette fungiere.

Tafel 5. $k_{25} \times 10^5$ -Werte der *n*-Alkylester der normalen Fettsäuren, $R.CO.O.R'$ ($R' = CH_3$ oder $CH_3.CH_2$).

CH ₃ .CO.O.R' ²⁸⁾	658
CH ₃ .CH ₂ .CO.O.R' ²⁸⁾	706
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ .CO.O.R' ³³⁾	423
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ .CO.O.R' ³³⁾	441
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ .CO.O.R' ³³⁾	410
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ .CO.O.R' ³³⁾	412

Tafel 6.

	$k_{25} \times 10^5$
CH ₃ .CO.O.R	658
HO.CH ₂ .CO.O.R	716
CH ₃ .O.CH ₂ .CO.O.R	393
CH ₃ .CH ₂ .O.CH ₂ .CO.O.R	368
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ .O.CH ₂ .CO.O.R	357

Ganz anders wirkt das Sauerstoffatom in β -Stellung, in der es erheblich die Geschwindigkeit der Hydrolyse herabsetzt. In diesem Fall sind die Hydroxylgruppe und Alkoxygruppe von annähernd gleicher Wirkung, auch in dieser Hinsicht von dem Verhalten dieser Gruppen in α -Stellung abweichend.

Tafel 7. $k_{25} \times 10^6$ -Werte der Ester β -Oxy- oder β -Alkoxy-propionsäuren²⁸⁾.

Hydracrylsäure	162
β -Methoxy-propionsäure	147
β -Äthoxy-propionsäure	133

Tafel 8.

	$k_{25} \times 10^5$
CH ₃ .O.CO.CH ₂ .CH ₂ .CO.O.CH ₃ ..	139
HO.CO.CH ₂ .CH ₂ .CO.O.CH ₃	139
CH ₃ .CO.CH ₂ .CH ₂ .CO.O.CH ₂ .CH ₃ ..	151 ²⁸⁾
NC.CH ₂ .CH ₂ .CO.O.CH ₂ .CH ₃ ...	130 ³⁴⁾

³⁴⁾ Salmi, Ann. Acad. Scient. fenn. A 48, Nr. 4 [1937].

Es ist theoretisch von besonderem Interesse, zu beobachten, daß auch manche andere Ester mit negativierendem Substituenten in β -Stellung der Acylgruppe mit annähernd gleicher Geschwindigkeit, wie die Derivate der Hydracrylsäure, hydrolysiert werden. Als solche Substituenten fungieren bei den Beispielen der Tafel 8 die Carbomethoxyl-, Carboxyl-, Acetyl- und Cyangruppen.

Wir sind geneigt, diese Sachlage als einen Beweis dafür anzusehen, daß in erster Linie die Position eines Substituenten, dagegen aber nur in geringerem Maße dessen individueller Charakter von Bedeutung für die Hydrolysegeschwindigkeit ist.

Tritt als negativierender Substituent ein einzelnes Atom auf, so ist die Hydrolysegeschwindigkeit des Esters noch etwas geringer (Tafel 9).

Tafel 9.

	$k_{25} \times 10^5$
Cl·CH ₂ ·CH ₂ ·CO·O·CH ₂ ·CH ₃	97.5 ³⁴⁾
O:C(CH ₃)·CH ₂ ·CO·O·CH ₂ ·CH ₃ . . .	98.9 ³⁵⁾
O:C(O·CH ₃)·CH ₂ ·CO·O·CH ₃	103 ²⁹⁾
N:C·CH ₂ ·CO·O·CH ₂ ·CH ₃	103 ³⁴⁾

Tafel 10.

	$k_{25} \times 10^5$
CH ₃ ·O·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CO·O·CH ₃	339 ²⁸⁾
CH ₃ ·CH ₂ ·O·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CO·O·CH ₃ . .	324 ²⁸⁾
HO·CO·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CO·O·CH ₃	347
CH ₃ ·O·CO·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CO·O·CH ₃	347
Cl·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CO·O·CH ₃	311
CH ₂ :CH·CH ₂ ·CH ₂ ·CO·O·CH ₃	345 ³³⁾

Auch in γ -Stellung kann der negativierende Substituent vertauscht werden, ohne daß die Hydrolysegeschwindigkeit dadurch in erheblicherem Maße verändert wird (Tafel 10).

Beim Eintritt des Substituenten in die δ -Position bleibt die Hydrolysegeschwindigkeit nahezu unverändert.

Tafel 11.

	$k_{25} \times 10^5$
CH ₃ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CO·O·CH ₃	441 ³³⁾
CH ₃ ·O·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CO·O·CH ₃	392 ²⁸⁾
CH ₃ ·O·CH ₂ ·CH ₂ ·O·CH ₂ ·CO·O·CH ₃	424 ²⁴⁾
CH ₃ ·O·CO·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CO·O·CH ₃	402
HO·CO·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CO·O·CH ₃	402

Bevor wir auf die Einwirkung der Kettenverzweigung auf die Hydrolysegeschwindigkeit näher eingehen, ist es wohl am Platze, auf Grund des vorhergehenden, die Estertypen darzulegen, die unserer Meinung nach als Vertreter der Haupttypen der Ester mit unverzweigter Acylkomponente bei der sauren Esterhydrolyse der Ester aufzufassen sind.

Tafel 12.

Typus	Vertreter	$k_{25} \times 10^5$
I	Propionsäure-ester	etwa 700
II	Buttersäure-ester	400
III	β -subst. Säure-ester	140
IV	γ -subst. Säure-ester	330
V = II	δ -subst. Säure-ester	400

³⁴⁾ Vergl. International Critical Tables VII, 132 [1930].

³⁵⁾ Vergl. International Critical Tables VII, 133 [1930].

Findet durch Eintritt des Substituenten eine Verzweigung der Kette bei der Acylkomponente statt, so kann sich neben dem eigentlichen Einfluß des Substituenten auch ein Einfluß der Verzweigung geltend machen. Es ist, von unserem Standpunkt aus betrachtet, recht eigentümlich, daß in gewissen Fällen eine Verzweigung der Kette nur eine Veränderung des Hydrolysentypus zu bewirken scheint. Auf solche Weise wirkt die Methylgruppe bei den einfachsten Isofettsäuren, wie die Werte in der Tafel 13 kundgeben.

Tafel 13.

Ester mit verzweigten Acylkomponenten	$k_{25} \times 10^5$	Typus	$k_{25} \times 10^5$
$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	398	II	etwa 400
$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	151	III	140
$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	341	IV	330
$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	387	V	400

Der eigentliche Einfluß der Kettenverzweigung kommt aber bei den α -Oxy-Derivaten der ersten Isosäuren zum Vorschein, obgleich die Oxygruppe in α -Stellung übrigens ohne wesentlichen Einfluß ist. Diese Erscheinung wurde von uns schon früher „der durch die Weitersubstitution hervorgerufene Effekt der Kettenverzweigung“ genannt²⁴⁾.

Tafel 14.

$k_{25} \times 10^5$ -Werte der Ester ohne und mit der α -Oxy-Substitution.

	$k_{25} \times 10^5$		$k_{25} \times 10^5$
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}^{28)}$	658	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}^{28)}$	716
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}^{28)}$	706	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}^{28)}$	780
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}^{33)}$	423	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}^{33)}$	391
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}^{33)}$	441	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}^{33)}$	398
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}^{33)}$.	410	$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}^{33)}$	405
$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}^{28)}$	162	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}^{28)}$	181
$\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}^{34)}$	97.5	$\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)$.	141, 126
$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}^{24)}$	398	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3^{24)}$	234
$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}^{24)}$	151	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3^{24)}$	73.8
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3^{24)}$	138	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3^{24)}$.	78.1
$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3^{24)}$.	341	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3^{24)}$.	316

Die Verhältniszahlen zwischen den k -Werten der Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Methyl-äthyl-essigsäure und ihren α -Oxy-Derivaten sind 1,70, 2,05 und 1,77, im Mittel 1,84. Dieser Mittelwert weicht nur wenig von dem Mittelwert 1,93 ab, den die Verhältniszahlen der Tafel 2 zwischen den k -Werten der Methyl- und Isopropylester ergeben. Wir sind geneigt, anzunehmen, daß in beiden Fällen derselbe Effekt, die Einwirkung der Kettenverzweigung, sich geltend macht. Der Effekt macht sich nur dann geltend, wenn die Kettenverzweigung in den der Carboxylgruppe benachbarten Positionen auf der Acyl- oder Alkylseite stattgefunden hat. Er tritt wohl bei den Isopropylestern, nicht aber bei den Isobutyl-estern³⁶⁾, wohl bei der Isovaleriansäure, nicht mehr aber bei der Isocaprinsäure hervor.

Durch eine Alkoxygruppe in α -Stellung wird in den untersuchten Fällen sowohl der Typus verändert als auch beim Stattfinden der Kettenverzwei-

³⁶⁾ Nach Olsson: Die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit der Ester von der Konstitution, Lund 1927, S. 86.

gung der Effekt der Kettenverzweigung hervorgerufen (Erniedrigung der Hydrolysegeschwindigkeit, der k -Wert der unverzweigten Ester wird mit etwa 1.8—1.9 dividiert).

Tafel 15.

	$k_{25} \times 10^5$	Bemerkungen
$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3^{28}$	373	Übergang des Typus I \rightarrow II, ohne Kettenverzweigung, ber. etwa 400.
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3^{28}$	239	Übergang des Typus I \rightarrow II, mit Kettenverzweigung, ber. etwa 220.
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3^{33}$	74.3	Übergang des Typus II \rightarrow III, mit Kettenverzweigung, ber. etwa 77—73.
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3^{33}$.	74.1	Übergang des Typus II \rightarrow III, mit Kettenverzweigung, ber. etwa 77—73.
$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	65.2	Übergang des Typus II \rightarrow III, mit Kettenverzweigung, ber. etwa 77—73.

Unter Anwendung derselben Anschauung ist auch die Hydrolysegeschwindigkeit ($k_{25} \times 10^5 = 70.9$) des Trimethyllessigsäure-methylesters zu erklären (Übergang des Typus II \rightarrow III, Kettenverzweigung, ber. etwa 78—73).

Die Verzweigung der Kette beim Alkyl der α -Alkoxygruppe ist erwartungsgemäß ohne erheblicheren Einfluß auf die Hydrolysegeschwindigkeit.

Tafel 16.

	$k_{25} \times 10^5$	Bemerkungen
α -Methoxy-essigsäure-methylester ²⁸)	373	
α -Isopropoxy-essigsäure-methylester	379	
α -Cyclopentyloxy-essigsäure-methylester .	340	
α -Cyclohexyloxy-essigsäure-methylester .	368	
α -Phenoxy-essigsäure	214	In wäßriger Methylalkohol-Lösung (Mol.-Verh. 1:1) bei Esterifizierungsversuchen erhalten.
α - <i>o</i> -Kresoxy-essigsäure	201	
α - <i>m</i> -Kresoxy-essigsäure	198	
α - <i>p</i> -Kresoxy-essigsäure	253	

Eine Doppelbindung auf der Acylseite macht sich nur dann ganz deutlich bemerkbar, wenn sie sich in α . β -Stellung befindet.

Tafel 17.

	$k_{25} \times 10^5$
$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3^{33}$	28.2
$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3^{33}$	423
$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3^{33}$	345
$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3^{33}$	346

Im vorhergehenden sind hauptsächlich solche Einflüsse erörtert worden, welche durch ein und denselben Substituenten hervorgerufen werden. Es kommen aber auch Fälle vor, in denen sich die gleichzeitige Einwirkung von mehreren Substituenten auf der Acylseite geltend macht. Auf Grund des bekannten, noch allzu spärlichen Tatsachenmaterials scheint es wohl möglich, daß ihre Einflüsse, wenigstens annähernd, voneinander unabhängig zur Geltung kommen. Es wird von besonderem Interesse sein, zu ermitteln, wie die Hydrolysegeschwindigkeiten der Ester der β -substituierten Säuren durch weitere Substitutionen verändert werden. Es ist ohne weiteres klar,

daß durch solche Substitutionen die Hydrolysegeschwindigkeit noch mehr verlangsamt wird. Auf diese Frage hoffen wir, demnächst in anderem Zusammenhange näher eingehen zu können.

Dies wird auch durch die k_s -Werte in der Tafel 18 deutlich, wo die starke Verlangsamung der Hydrolysegeschwindigkeit durch erweiterte Kettenverzweigung hervorgerufen wird, die in manchen Fällen der Substitution mit negativierenden Substituenten gleichkommt.

Tafel 18.

	$k_{25} \times 10^5$
$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	37.6
$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	25.8
$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	4.02
$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	3.37
$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	1.37
$[\text{CH}_2]_4 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	46.7
$[\text{CH}_2]_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	25.7
$(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	33.3
$(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	18.3

In diesem Zusammenhang wird auch auf die Frage nach der Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von der Konstitution der Alkoholkomponente des Esters nicht im einzelnen eingegangen. Es scheint, als ob auch auf dieser Seite die Einwirkung des Substituenten in erster Linie von dessen Position abhängt. Dies wird durch folgende Beispiele verdeutlicht.

Tafel 19.

	$k_{25} \times 10^5$
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	206 ²⁸⁾
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$	180 ³⁵⁾
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N}$	189
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	485 ²⁸⁾
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	483 ²⁸⁾
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	476 ²⁸⁾
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$	468 ³⁴⁾
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$	558 ³⁴⁾
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	479
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	599 ²⁸⁾
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	574 ²⁸⁾
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	579 ²⁸⁾
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$	610
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	579

Es scheint unserer Meinung nach gar nicht ausgeschlossen, wegen der ziemlich konstanten Einwirkung der Alkoholkomponente bei der sauren Esterhydrolyse der Ester auch ein einfaches Faktorgesetz im Sinne von Ostwald aufzustellen, das die Beziehungen zwischen der Hydrolysegeschwindigkeit und Konstitution der Alkoholkomponente wiedergibt. Wir verzichten aber hierbei auf die Berechnung der Wirkungskoeffizienten verschiedener Substituenten in variierten Positionen, wollen aber auf ihre mögliche Gültigkeit durch ein paar Beispiele hindeuten. Von Meyer³⁷⁾ ist die Geschwindigkeit der sauren Hydrolyse des Monoacetins ermittelt worden: $k_{25} \times 10^5 = 432$.

³⁷⁾ Ztschr. Elektrochem. **13**, 485 [1907].

Dabei bleibt aber die Frage offen, ob das Monoacetin in der α -Form $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ oder in der β -Form $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot [\text{CH}_2(\text{OH})]_2$ vorliegt. Die annähernde Geschwindigkeitskonstante der α -Form kann unter Berücksichtigung, daß sie eine Hydroxylgruppe in 1.4-Stellung und eine in 1.5-Stellung in sich schließt, berechnet werden (die Verhältniszahlen sind mittels der Werte in der Tafel 19 berechnet worden). $k_{25} \times 10^5$ der α -Form ber. $660 \cdot \frac{485}{658} \cdot \frac{599}{660} = 443$. Dieser Wert stimmt besonders gut mit dem von

Meyer ermittelten überein. Hätte das Monoacetin die β -Form, so müßte man bei der Berechnung seiner Hydrolysenkonstante neben der Einwirkung zweier Hydroxylsubstituenten in 1.4-Stellung auch den Einfluß der Kettenverzweigung in Betracht ziehen. $k_{25} \times 10^5$ der β -Form ber. $658 \cdot \frac{370}{658} \cdot \frac{485}{658} \cdot \frac{485}{658} = 202$.

Dieser Wert weicht erheblich von dem experimentell ermittelten des Monoacetins ab. Auch durch diese Berechnung ist wahrscheinlich gemacht, daß das Monoacetin wenigstens größtenteils in der α -Form vorliegt. Wir haben übrigens für das Glycerin- α . α' -diäthyläther- β -acetat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, das in seinen Eigenschaften bei der sauren Hydrolyse mit dem β -Monoacetin ziemlich gleichwertig ist, den Wert $k_{25} \times 10^5 = 158$ (ber. 202) ermittelt.

Das [Dimethyl-(methoxymethyl)-carbin]-acetat gehört wohl zu den wenigen Estern mit tertiärer Alkoholkomponente, die bei der sauren Hydrolyse als Ester hydrolysiert werden³⁸⁾. Für dasselbe wurde $k_{25} \times 10^5 = 119$ experimentell ermittelt. Berechnet unter Berücksichtigung der zweifachen Kettenverzweigung und Methoxygruppe in 1.4-Stellung: $658 \cdot \frac{370}{658} \cdot \frac{370}{658} \cdot \frac{483}{658} = 153$.

Auch in diesem Fall ist die Übereinstimmung zwischen den Werten ganz gut.

Die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen der Konstitution der Ester und der Geschwindigkeit ihrer sauren Hydrolyse, und insbesondere die Ursachen solcher Regelmäßigkeiten oder von deren Ausbleiben liegen noch sehr im Dunkeln. Aufschlüsse darüber erhält man durch Vergleich von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten; dabei liegt die Möglichkeit sehr nahe, die Bedeutung solcher Regelmäßigkeiten zu überschätzen, die vielleicht ganz zufälliger Natur sind, da die Geschwindigkeiten der sauren Hydrolyse lange nicht so genau bestimmt werden können, wie es eine derartige Untersuchung erfordert. Es ist besonders zu beachten, daß diese Konstanten der sauren Hydrolyse hinsichtlich ihrer Größe auf verhältnismäßig engem Raum zusammengedrängt sind und daß die Bedeutung der Versuchsfehler beim Suchen nach Regelmäßigkeiten dabei recht groß wird. Der wichtige Umstand, daß bei der sauren Hydrolyse die Lage des Substituenten von ganz entscheidender Bedeutung ist, wird durch diese Untersuchung unserer Ansicht nach besonders deutlich erkennbar. Bisher hat man diesem Umstand nicht immer genügende Aufmerksamkeit zugewandt.

Der Alfred Kordelinschen Stiftung und der Finnischen Akademie der Wissenschaften sind wir für Unterstützung bei Durchführung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Hrn. Prof. Dr. M. H. Palomaa, durch dessen Entgegenkommen die praktische Ausführung dieser Arbeit ermöglicht wurde, sprechen wir unseren besten Dank aus.

³⁸⁾ Palomaa, Salmi, Jansson u. Salo, B. 68, 304 [1935].