

## ÜBER DIE SAUERKATALYSIERTE HYDROLYSE VON PYRIDINCARBONSÄUREAMIDEN

J. MOLLIN

*Institut für anorganische und physikalische Chemie,  
Palacký-Universität, 771 46 Olomouc*

Eingegangen am 24. Juli 1974

Es wurde das pH-Profil von Geschwindigkeitskonstanten der hydrolytischen Reaktion von Pyridincarbonsäureamiden in 50% Äthanol bei Gegenwart von Perchlorsäure untersucht. Auf Grund dieser Abhängigkeit wird der Reaktionsmechanismus der sauerkatalysierten hydrolytischen Reaktion der Amide erörtert.

Der Mechanismus der sauerkatalysierten Hydrolyse von Amidien wird in der Literatur auf zwei Arten interpretiert. Die erste herkömmliche<sup>1</sup> geht von der linearen Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Aktivität der Wasserstoffionen aus, wobei nur ein sauerkatalysierter Reaktionsschritt vorausgesetzt wird. Die zweite beruht auf der SCF-MO-Berechnung<sup>2</sup>, wobei zwei sauerkatalysierte Reaktionsfolgeschritte angenommen werden. Das vorliegende Versuchsmaterial steht in Übereinstimmung mit dem auf der SCF-MO-Berechnung basierenden Mechanismus und führt gleichzeitig zur Vorstellung weiterer Teilreaktionen, die in die Originalberechnung<sup>2</sup> nicht einbezogen wurden.

### EXPERIMENTELLER TEIL

*Verwendete Substanzen.* Äthanol war ein Präparat für die Ultraviolettspektroskopie (Lachema, Brno), Perchlorsäure (Jenapharm), Natriumperchloratmonohydrat (Lachema, Brno) und Nicotinsäure (Lachema, Brno) waren analysenreine Präparate. Picolin- und Isonicotinsäure wurden durch Oxydation des entsprechenden analysenreinen Picolins auf übliche Weise hergestellt<sup>3</sup>. Nicotinsäureamid p.a. war ein Erzeugnis der Firma Lobo, das Picolinsäure- und Isonicotinsäureamid wurde durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Äthylester der entsprechenden Säure gewonnen<sup>4</sup>. Die Schmelzpunkte der Substanzen und die Analysen auf Stickstoffgehalt stimmten mit den Literaturangaben überein.

*Die pK-Werte* der untersuchten Substanzen wurden spektrophotometrisch gemessen. Es wurden  $2 \cdot 10^{-4}$  M Substanzlösungen in Pufferlösungen in 50 Gew.% Äthanol hergestellt. Als Puffer dienten 1 M bis 0,01 M Perchlorsäure in 50 Gew.% Äthanol, Gemische von 0,01 M-Perchlorsäure und 0,01 M Lösung von primärem Natriumphosphat p.a. (Lachema, Brno) in 50 Gew. % Äthanol sowie Gemische von 0,01 M Lösung von sekundärem Natriumphosphat p.a. (Lachema, Brno) und 0,005 M Zitronensäure p.a. (Lachema, Brno) in 50 Gew. % Äthanol. Mit Ausnahme konzentrierterer Perchlorsäurelösungen wurde die Ionenstärke mittels Natriumperchlorat auf

einen Wert von  $I = 0,1$  gehalten. Die Absorbanz der Endlösung wurde in 1 cm-Küvetten mit Hilfe des Apparates „Spektromom 202“ (Mom, Budapest) gemessen.

Die pH-Werte wurden mit dem pH-Meter „Radelkis OP-205“ mit Hilfe einer Glaselektrode und einer, mit einer 0,1M-NaCl-Lösung in 50 Gew. % Äthanol gefüllten Argentochloridglaselektrode als Bezugslektrode gemessen. Das Elektrodensystem wurde mittels eines, in der Literatur empfohlenen<sup>5</sup> Citratpuffers geeicht. Vor der Messung wurde die Glaselektrode 24 Stunden im gegebenen Lösungsmittel belassen. Das Elektrodensystem arbeitet dann mit einer Präzision von  $\pm 0,02$  pH-Einheiten<sup>6</sup>. Im Bereich von unter 2 liegenden pH-Werten wurde die Glaselektrode durch eine Wasserstoffelektrode ersetzt. Der Wert des Standardpotentials der Argentochloridbezugslektrode in 50 Gew. % Äthanol wurde der Literatur entnommen<sup>7</sup>. Die Dissoziationskonstante wurde mit Hilfe der Beziehung

$$K = a_{\text{H}} + a_{\text{B}}/a_{\text{BH}^+} \quad (1)$$

definiert. Die pK-Werte wurden für Nicotinsäure- und Isonicotinsäureamid aus der Gleichung (2)

$$\text{p}K = \text{pH} - \log [(A_{\text{BH}^+} - A)/(A - A_{\text{B}})] + \log f_{\text{BH}^+}, \quad (2)$$

für die übrigen Substanzen aus der Gleichung (3) (siehe<sup>8</sup>)

$$-A = Kf_{\text{BH}^+}(A - A_{\text{B}})/a_{\text{H}} - A_{\text{BH}^+} \quad (3)$$

berechnet. In diesen Gleichungen ist  $A_{\text{B}}$  das Absorbanz der Base,  $A_{\text{BH}^+}$  das Absorbanz des Salzes,  $A$  das Absorbanz des Gemisches beider Komponenten,  $K$  die Dissoziationskonstante. Der Wert des Aktivitätskoeffizienten  $f_{\text{BH}^+}$  wurde aus der Gleichung

$$-\log f_{\pm} = A\sqrt{I}/(1 + Br\sqrt{I}) \quad (4)$$

berechnet. Die zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten verwendete Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels wurde der Literatur entnommen<sup>9</sup>, für den Ionenhalbmesser wurde der Wert  $10 \text{ \AA}$  gewählt.

Für die *kinetischen Messungen* diente die Ampullentechnik. Nach Füllen mit der Meßlösung, die  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  Amid in verdünnter Perchlorsäure in 50 Gew. % Äthanol enthielt, wurden die Ampullen zugeschmolzen und in den Ultrathermostaten U 10 (Prüfgeräte, Medingen) eingelegt, der vorher auf die geforderte, mit einer Präzision von  $\pm 0,02^\circ\text{C}$  gehaltene Temperatur erhitzt wurde. Nach einer gewissen Zeit wurden die Ampullen herausgezogen, mit Wasser gekühlt, worauf ihr Inhalt zur Absorbanzmessung in eine Photometerküvette gebracht wurde. Jedes Experiment wurde zweimal durchgeführt. Die Reproduzierbarkeit des Absorbanzwertes, der in einem unendlich großen Zeitabschnitt einige Male in genügend großen Zeitintervallen gemessen wurde, war mit der Präzision des Photometers ( $\pm 2\%$  des gemessenen Wertes) vergleichbar. Mittels eines Separatversuches wurde die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes für das Amid und die entsprechende Säure im gegebenen Medium sowie die Stabilität der Säure gegen Decarboxylierung unter Versuchsbedingungen überprüft. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten wurden mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Zur Berechnung der Aktivierungsgrößen dienten Temperaturen von 90, 80, 70 und  $60^\circ\text{C}$ .

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die gefundenen pK-Werte der Pyridincarbonsäuren und ihrer Amide sind in Tabelle I zusammengefaßt; sie sind mit einem Fehler behaftet, der der Summe der Fehler der

potentiometrischen und photometrischen Methode entspricht. Die Hydrolysenreaktionen der untersuchten Substanzen verlaufen bei der angeführten Versuchsanordnung auf Grund des Geschwindigkeitsgesetzes als Reaktion erster Ordnung. Die gefundenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}$  sind in Tabelle II zusammengefaßt. Der höchste pH-Wert der Tabelle II ist der Wert, bei dem noch Hydrolyse des gegebenen Amids als isolierte Reaktion angenommen werden kann, weshalb in Übereinstimmung mit den Literaturangaben<sup>10</sup> im untersuchten Bereich das Bodensteinsche Prinzip der quasistationären Konzentrationen herangezogen werden kann. Bei höheren pH-Werten werden die Reaktionen zu Komplexvorgängen. Die Tabelle enthält gleichzeitig die pH-Werte der untersuchten Proben, die mittels der Wasserstoffelektrode mit einer Präzision von  $\pm 1$  mV ( $\pm 0,01$  pH-Einheiten) gemessen wurden. Die Ungenauigkeit zeigt sich in der Ungenauigkeit des durch den Anteil  $k_{\text{kor}}/a_{\text{H}^+}$  gegebenen  $k_{\text{exp}}$ -Wertes. Schließlich sind in Tabelle II die Anteile  $c_{\text{BH}^+}/c_{\text{T}}$  in Prozenten angeführt, die aus der Gleichung

$$c_{\text{BH}^+}/c_{\text{T}} = a_{\text{H}^+}/(Kf_{\text{BH}^+}a_{\text{H}^+}) \quad (5)$$

berechnet wurden, wo  $c_{\text{T}}$  die Gesamtkonzentration des Amids,  $c_{\text{BH}^+}$  die Konzentration seiner protonisierten Form bezeichnen. Diese Gleichung ergibt sich aus der Gleichung (1) durch Einsetzen von  $c_{\text{T}} = c_{\text{BH}^+} + c_{\text{B}}$  und nachfolgende Umformung.

Im untersuchten Bereich von 30°C entsprechen alle Reaktionen dem Arrhenius-Diagramm. Die für 300°K berechneten Werte der Aktivierungsgrößen sind in Tabelle III enthalten. Die  $\Delta S^{\ddagger}$ -Werte dieser Tabelle entsprechen auf Grund der Literaturangaben<sup>11</sup> einem bimolekularen Reaktionscharakter im die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Schritt. Bei den verdünntesten Perchlorsäurelösungen wurde für das Isonicotinsäure- und Picolinsäureamid die Abhängigkeit der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}$  von der Ionenstärke durch Natriumperchlorat-

TABELLE I

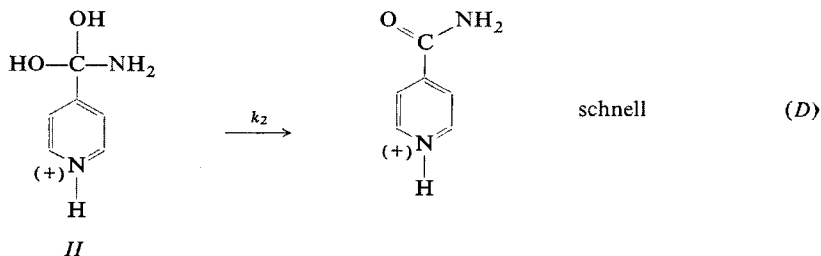
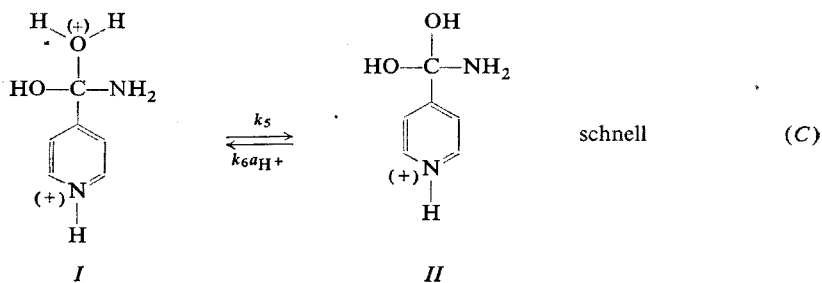
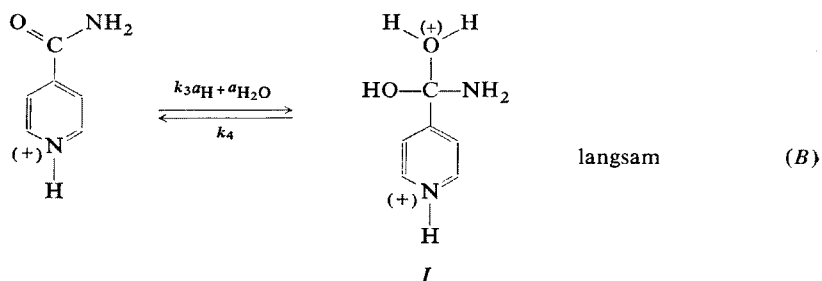
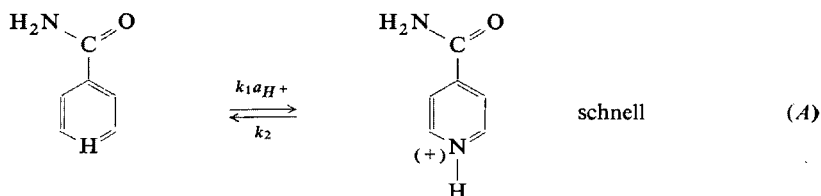
pK-Werte der Pyridincarbonsäuren und ihrer Amide in 50 Gew.% Äthanol

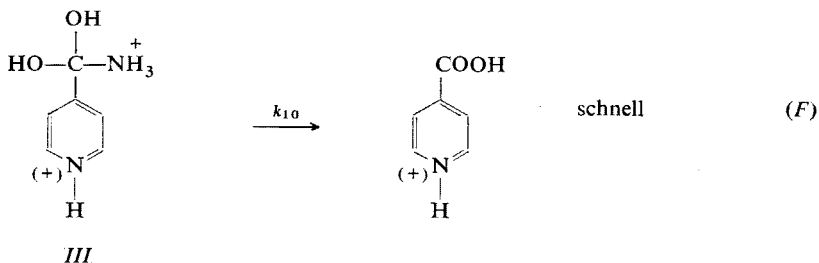
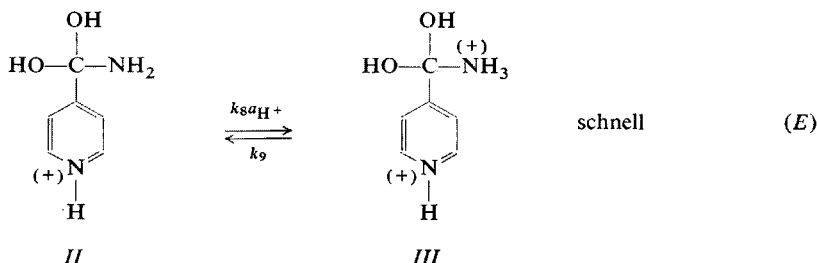
Verbindung	pK	$\lambda$ , nm
Picolinsäure	$1,16 \pm 0,06$	236
Nicotinsäure	$1,80 \pm 0,04$	260
Isonicotinsäure	$2,03 \pm 0,04$	242
Picolinsäureamid	$1,38 \pm 0,06$	265
Nicotinsäureamid	$2,12 \pm 0,04$	262, 233
Isonicotinsäureamid	$2,39 \pm 0,04$	262

TABELLE II  
Geschwindigkeitskonstanten der Pyridincarbonsäureamide bei 90°C in 50 Gew.-% Äthanol bei verschiedenem pH-Wert

$\lambda$ nm	pH	$a_{H^+}$	$c_{BH^+}/c_T, \%$	$k_{exp} \cdot 10^4, s^{-1}$	$k_{kor} \cdot 10^4, s^{-1}$	$k_0 \cdot 10^4 \text{ dm}^3/\text{mol s}$	$(k_0)_{\text{teor}} \cdot 10^4 \text{ dm}^3/\text{mol s}$
Isonicotinsäureamid							
250	0,20	$0,631 \pm 0,015$	99,3	$6,31 \pm 0,27$	$6,37 \pm 0,28$	$10,1 \pm 0,7$	10,66
262	0,40	$0,398 \pm 0,009$	99,0	$3,93 \pm 0,15$	$3,98 \pm 0,17$	$10,0 \pm 0,6$	9,35
	0,50	$0,316 \pm 0,007$	98,6	$3,18 \pm 0,15$	$3,23 \pm 0,17$	$10,25 \pm 0,6$	8,64
	0,62	$0,24 \pm 0,006$	98,4	$2,07 \pm 0,09$	$2,13 \pm 0,10$	$8,90 \pm 0,54$	7,69
	0,76	$0,173 \pm 0,004$	97,6	$1,29 \pm 0,05$	$1,32 \pm 0,06$	$7,60 \pm 0,46$	6,56
	0,90	$0,126 \pm 0,003$	96,9	$0,59 \pm 0,021$	$0,61 \pm 0,027$	$4,83 \pm 0,27$	5,48
	1,10	$0,0794 \pm 0,002$	94,9	$0,214 \pm 0,009$	$0,225 \pm 0,012$	$2,84 \pm 0,18$	4,02
	1,28	$0,0525 \pm 0,0012$	92,6	$0,1197 \pm 0,005$	$0,129 \pm 0,008$	$2,46 \pm 0,18$	2,95
Nicotinsäureamid							
234	0,26	$0,549 \pm 0,013$	98,7	$3,75 \pm 0,17$	$3,80 \pm 0,20$	$6,93 \pm 0,46$	6,71
	0,41	$0,389 \pm 0,009$	98,1	$2,13 \pm 0,11$	$2,17 \pm 0,13$	$5,58 \pm 0,41$	5,98
	0,52	$0,302 \pm 0,007$	97,6	$1,62 \pm 0,08$	$1,66 \pm 0,09$	$5,50 \pm 0,39$	5,41
	0,63	$0,234 \pm 0,006$	96,9	$1,07 \pm 0,05$	$1,11 \pm 0,06$	$4,72 \pm 0,35$	4,79
Picolinsäureamid							
236	0,32	$0,478 \pm 0,011$	92,0	$2,71 \pm 0,12$	$2,95 \pm 0,14$	$6,17 \pm 0,38$	—
	0,50	$0,316 \pm 0,007$	88,4	$1,75 \pm 0,11$	$1,98 \pm 0,12$	$6,27 \pm 0,46$	—
	0,72	$0,191 \pm 0,004$	82,0	$1,13 \pm 0,05$	$1,38 \pm 0,06$	$7,20 \pm 0,39$	—
	0,97	$0,107 \pm 0,003$	71,8	$0,714 \pm 0,035$	$0,994 \pm 0,038$	$9,27 \pm 0,41$	—
	1,24	$0,0575 \pm 0,0012$	57,9	$0,345 \pm 0,015$	$0,472 \pm 0,017$	$8,21 \pm 0,40$	—

zugabe untersucht. Es wurde die lineare Abhängigkeit des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten von der Ionenstärke der Lösung gefunden, wodurch die Reaktion zwischen dem Molekül und Ion in die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Schritt bewiesen wird.





Wie aus dem Versuchsmaterial hervorgeht, wurde die Hydrolyse des Isonicotinsäureamids im Bereich durchgeführt, in dem praktisch die ganze Substanz protonisiert (Kolonne 3, Tab. II) und das Gleichgewicht in der Gleichung (A) merklich nach rechts verschoben ist. Die gefundene Geschwindigkeitskonstante der Hydrolysenreaktion  $k_{\text{exp}}$  (Tab. II) ist merklich abhängig von der Aktivität der Wasserstoffionen,  $k_{\text{kor}}$  (Gleichung (7)) ist abhängig von der Aktivität der Wasserstoffionen und der Anteil der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{kor}}$  und der Aktivität der Wasserstoffionen  $k_{\text{kor}}/a_{\text{H}^+} = k_0$  ist wiederum abhängig von der Aktivität der Wasserstoffionen. Die gemessenen Daten zeugen also davon, daß sich im Reaktionsmechanismus der Isonicotinsäureamidhydrolyse zwei sauerkatalysierte, hintereinander angeordnete Reaktionen geltend machen. Bei der einen von ihnen handelt es sich um eine sauerkatalysierte nukleophile Wasseraddition, die auf Grund der Werte der Aktivierungsentropie (Tab. III) als die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmender Schritt aufzufassen ist (Gleichung (B)). Erwartungsgemäß unterliegt das Kation I dem azidobasischen Gleichgewicht (C). Wie aus Erfahrung bekannt ist, sind Verbindungen mit zwei —OH-Gruppen an einem Kohlenstoffatom nicht stabil und spalten das Wasser entweder mit Hilfe intramolekularer oder intermolekularer Wasserstoffbrücken mit dem Lösungsmittel ab. Daher muß die Reaktion (D) vorausgesetzt werden.

Das Kation II enthält die —NH<sub>2</sub>-Gruppe, von der vorausgesetzt werden kann, daß sie zufolge der engen Nachbarschaft mit den zwei —OH-Gruppen wenig basisch ist, jedoch mit Rücksicht auf das Medium, in dem die Hydrolyse verläuft, meßbar protonisiert sein kann. Die Protonisierung der Aminogruppe im Sinn der Gleichung

(E) ist übrigens wahrscheinlicher als die Protonisierung der —OH-Gruppe im Sinn der Gleichung (C) und daher ist  $k_8 \gg k_6$ . Diese Reaktion ist die zweite der sauerkatalysierten Reaktionen, welche Versuchsdaten erfordern. Das Kation III spaltet Ammoniak und ein Proton unter Entstehen der Isonicotinsäure nach Gleichung (F) ab.

Mit Hilfe des Bodensteinschen Prinzips gewinnt man aus den Gleichungen (A) bis (F) die Ausdrücke

$$k_{\text{exp}} = [\alpha_1(a_{\text{H}^+})^2/(\alpha_2 + \alpha_3 a_{\text{H}^+})] a_{\text{H}^+}/(K + a_{\text{H}^+}), \quad (6)$$

$$\text{wo } \alpha_1 = k_3 a_{\text{H}_2\text{O}} k_5 k_8 k_{10},$$

$$\alpha_2 = (k_4 + k_5) k_7 k_8 k_{10},$$

$$\alpha_3 = (k_4 + k_5) (k_{10} - 1) k_8 k_9 + k_4 k_6 k_9 k_{10}.$$

In der Gleichung (6) handelt es sich bei der beobachteten Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}$  um eine Funktion des durch die Gleichung (A) ausgedrückten azidobasischen Gleichgewichts. Diese Abhängigkeit wird durch eine einfache Umformung

TABELLE III

Aktivierungsgrößen der sauerkatalysierten Hydrolyse der Pyridincarbonsäureamide in 50 Gew.% Äthanol bei 300°K beim angeführten pH-Wert

Amid der	$\Delta H^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta S^\ddagger$ cal/mol deg	pH
Isonicotinsäure	17,0 ± 0,6	-28,2 ± 1,8	0,50
Nicotinsäure	23,9 ± 0,5	-9,6 ± 1,1	0,41
Picolinsäure	21,6 ± 0,6	-18,6 ± 1,6	0,50

TABELLE IV

Werte der Anteile  $\alpha_2/\alpha_1$  und  $\alpha_3/\alpha_1$ , gewonnen aus der Abhängigkeit  $a_{\text{H}^+}/k_0 = f(a_{\text{H}^+})$

Amid der	$\alpha_2/\alpha_1$	$\alpha_3/\alpha_1$
Nicotinsäure	242	1 050
Isonicotinsäure	140	717

$$k_{\text{exp}}[(K + a_{\text{H}^+})/a_{\text{H}^+}] = [\alpha_1(a_{\text{H}^+})^2]/(\alpha_2 + \alpha_3 a_{\text{H}^+}) = k_{\text{kor}} \quad (7)$$

eliminiert. Damit wird die korrigierte Konstante  $k_{\text{kor}}$ , die von der Protonisierung des Amids im Sinn der Gleichung (A) unabhängig ist, gewonnen. Schließlich erhält man durch Teilen dieser Konstanten durch die Protonaktivität die Beziehung

$$k_{\text{kor}}/a_{\text{H}^+} = \alpha_1 a_{\text{H}^+}/(\alpha_2 + \alpha_3 a_{\text{H}^+}) = k_0. \quad (8)$$

In der Gleichung (8) handelt es sich bei  $k_0$  um die Funktion der Wasserstoffionenaktivität. Diese Abhängigkeit wird durch das in Gleichung (D) beschriebene Abspalten des Wassers aus dem Kation II verursacht. Wenn  $k_7$  den Nullwert aufwiese, dann zeigte auch  $\alpha_2$  den Nullwert und bei  $k_0$  in Gleichung (8) würde es sich nicht um die Funktion der Protonenaktivität handeln. Damit ist die Berechtigung der Voraussetzung des in Gleichung (D) beschriebenen Vorgangs bestätigt, wobei diese früher lediglich auf Grund der Erfahrungen formuliert wurde.

Die Gleichung (8) kann einfach auf die Form

$$a_{\text{H}^+}/k_0 = (\alpha_3/\alpha_1) a_{\text{H}^+} + \alpha_2/\alpha_1 \quad (9)$$

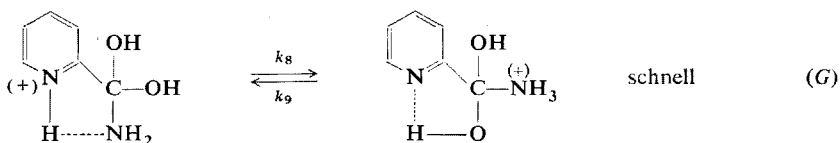
gebracht werden, in der  $\alpha_3/\alpha_1$  den Richtungskoeffizienten der Geraden und  $\alpha_2/\alpha_1$  den Abschnitt bezeichnet, der die Gerade in der Achse  $a_{\text{H}^+}/k_0$  schneidet. Die mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechneten Werte dieser Anteile sind in Tabelle IV zusammengefaßt. Die aus den Werten der Tabelle IV berechneten  $k_0$ -Werte und die entsprechenden Aktivitäten der Wasserstoffionen sind in der letzten Kolonne der Tabelle II mit der Bezeichnung  $(k_0)_{\text{theor}}$  angeführt. Wie durch Vergleich der  $k_0$ - und  $(k_0)_{\text{theor}}$ -Werte ersichtlich ist, entspricht die vorliegende, durch die Gleichungen (B)–(F) formulierte Vorstellung vom Reaktionsmechanismus dem Experiment für die sauerkatalysierte Hydrolyse des Isonicotinsäureamids und kann auch für den Mechanismus der sauerkatalysierten Hydrolyse des Nicotinsäureamids angenommen werden, wiewohl in diesem Fall die Glaubwürdigkeit der vorliegenden Schlußfolgerung durch den engen experimentell zugänglichen pH-Bereich vermindert ist.

Bei der sauerkatalysierten Hydrolyse von Amiden, die im Sinn der Gleichung (A) vor dem eigentlichen hydrolytischen Vorgang kein vorgeordnetes azidobasisches Gleichgewicht aufweisen, kann erwartet werden, daß das durch die Gleichung (E) formulierte azidobasische Gleichgewicht im Vergleich mit dem Isonicotinsäureamid markant nach rechts verschoben ist, daß also  $k_8 \gg k_7$  und daher auch  $\alpha_3 \gg \alpha_2$ . Nach Einsetzen dieser Ungleichheit in die Gleichung (8) kann ungefähr  $k_0 = \alpha_1/\alpha_3$  geschrieben werden und die hydrolytische Konstante  $k_{\text{exp}}$  ist, wie in der Literatur für diesen Substanztyp laufend angeführt wird, eine lineare Funktion der Wasserstoffionenaktivität.

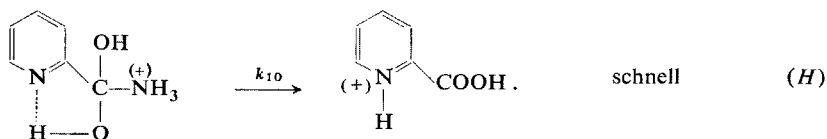
Gewisse Schwierigkeiten macht die Interpretation des für die sauerkatalysierte



Hydrolyse des Picolinsäureamids geltenden Mechanismus. Für diese Substanz wurde eine annähernd lineare Abhängigkeit  $k_{kor}$  von der Wasserstoffionenaktivität gefunden. Dies kann durch Verschieben des azidobasischen Gleichgewichts auf Grund der Gleichung (E) nach rechts im Vergleich mit dem Isonikotinsäureamid verursacht werden, wobei jedoch für eine solche Voraussetzung nicht zureichende Gründe vorliegen. Im Gegenteil handelt es sich hier beim Picolinsäureamid um eine schwächere Base als beim Isonikotinsäureamid (Tab. I) und es kann daher erwartet werden, daß auch das azidobasische Gleichgewicht im Sinn der Gleichung (E) beim gegebenen pH-Wert beim Picolinsäureamid mehr als beim Isonicotinsäureamid nach links verschoben ist. Es scheint wahrscheinlicher, daß sich bei der Picolinsäureamidhydrolyse eine Wasserstoffbrücke geltend macht, die den Reaktionsmechanismus nach Gleichung



ändern kann. Durch nachfolgende Ammoniak- und Protonabspaltung entsteht Picolinsäure



Aus dem Versuchsmaterial kann zwischen beiden Alternativen nicht entschieden werden.

Wie aus dem Angeführten hervorgeht, ist die lineare Abhängigkeit der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten von der Wasserstoffionenaktivität nicht als ausreichender Beweis für die Voraussetzung nur eines sauerkatalysierten Reaktionsschrittes zu werten und der Reaktionsmechanismus ist komplizierter, als gewöhnlich angeführt wird<sup>1</sup>. Die aus den vorliegenden Experimenten abgeleiteten, aus den Gleichungen (B) bis (H) formulierten Schlüsse stimmen mit der quantenchemischen Berechnung<sup>2</sup> überein, mit Ausnahme der Reaktionen (D), (G) und (H), die nicht in die Berechnung einbezogen wurden. Damit wird durch die vorliegende Arbeit die experimentelle Bestätigung der theoretischen Hopkinsonschen Berechnung<sup>2</sup> gebildet, wobei durch die Gleichung (8) das Verständnis für die Variabilität der experimentell gefundenen pH-Profile der Geschwindigkeitskonstanten ermöglicht wird.

## LITERATUR

1. Ingold C. K.: *Structure and Mechanism in Organic Chemistry* (russisch) S. 963. Mir, Moskau 1973.
2. Hopkinson A. C., McClelland R. A., Yates K., Czismadia I. G.: *Theor. Chim. Acta* (Berlin) **13**, 65 (1969).
3. Becher H.: *Organikum. Organická syntéza*. S. 362. Herausgegeben von Academia, Prag 1971.
4. Engler C.: *Ber.* **27**, 1784 (1894).
5. Gorina M. Ju., Seregina L. N.: *Elektrokhimiya* **8**, 829 (1972).
6. Bacarella A. L., Grunwald E., Marshall H. P., Lee Purlee E.: *J. Phys. Chem.* **62**, 856 (1958).
7. Gorina M. Ju., Seregina L. N.: *Elektrokhimiya* **8**, 824 (1972).
8. Sommer L., Kučerová J., Procházková H., Hniličková M.: *Publ. Fac. Sci. Purkyně-Universität, Brno* **464**, 249 (1965).
9. Åkerlöf G.: *J. Amer. Chem. Soc.* **54**, 4125 (1932).
10. Frei K., Grünthard H. Hs: *Helv. Chim. Acta* **50**, 1294 (1967).
11. Schaleger L. L., Long F. A.: *Advan. Phys. Org. Chem.* **1**, 1 (1963).

Übersetzt von K. Grundfest.