

Zur Hydrolysegeschwindigkeit zyklischer Azetale

(I. Mitteilung)

Von

RUUDOLF LĚUTNER

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1932)

Inhalt.

Es werden die Geschwindigkeiten der sauren Verseifung zyklischer Azetale, deren Darstellung beschrieben wird, gemessen und der Wasserstoffionkonzentration proportional gefunden. Die Zusammenhänge der chemischen Konstitution der Azetale mit deren Hydrolysegeschwindigkeiten werden erörtert, ihr Verhalten den allgemeinen Grundgesetzen der Azetalhydrolyse gegenüber untersucht und besonders einfache Beziehungen zwischen der Ringspannung und Stabilität der zyklischen Azetale klargelegt.

Vorbesprechung.

Über die Hydrolysegeschwindigkeit¹ von Azetalen liegen ausgedehnte Untersuchungen von A. SKRABAL und Mitarbeitern² aus dem Grazer Chemischen Institut vor. Und zwar erstrecken sich diese Arbeiten vornehmlich auf offene Azetale aus einfachen einwertigen Alkoholen und aliphatischen Aldehyden bzw. Ketonen. Von mehrwertigen Alkoholen wurde bis nun als Vertreter nur der Pentaerythrit auf die Beständigkeit einiger seiner Azetale (bzw. Ketale) geprüft. Vorliegende Arbeit, für deren Überlassung ich Herrn Professor A. SKRABAL Dank sage, erfaßt zyklische Azetale aus einfachen Diolen mit verschieden großer Entfernung der OH-Gruppen und einfachen Aldehyden, wie Form- und Azetaldehyd und Azeton als Ketonkomponente. Die Azetale bilden 5-, 6- und 7-Ringsysteme, deren unterschiedliches Verhalten gegen verseifende Einflüsse interessante Aufschlüsse über die Ringspannung ergibt.

¹ Im folgenden abgekürzt: HG.

² Z. physikal. Chem. 99, 1921, S. 290; 111, 1924, S. 98, 109; 119, 1926, S. 305; 122, 1926, S. 349, 357; 130, 1927, S. 29.

Die Zusammenhänge zwischen Konstitution des entsprechenden Azetals und seiner Beständigkeit ergeben sich deutlich aus dem Studium seiner HG.-Konstanten. Gerade an den einfachen Azetalen ließen sich von A. SKRABAL³ überaus klare und durchsichtige Gesetzmäßigkeiten ableiten, die er in dem Grundgesetz der Azetalhydrolyse durch die Formel

$$k = k_0 \cdot p \cdot q$$

wiedergibt.

Hierin bedeuten k die Gruppenkonstante, das ist die auf einen Äthersauerstoff reduzierte HG.-Konstante des Azetals, k_0 eine allgemeine Konstante, p und q Zahlen, die nur von der Alkohol-, bzw. der Aldehyd-(Keton-) Komponente des betreffenden Azetals abhängig und für jeden Alkohol und jeden Aldehyd (Keton) individuelle Konstante sind. Definiert man als k_0 die Gruppenkonstante des „Urazetals“, des Dimethylformals, so bedeutet p die Verhältniszahl, die angibt, wievielmals die Azetale des betreffenden Alkohols rascher hydrolysieren als die Azetale des Methylalkohols, und q die Zahl, die angibt, wievielmals die Azetale des betreffenden Aldehyds (Ketons) rascher hydrolysieren als die Formale. Die HG.-Konstante des Bezugsazetals, des Dimethylformals, wurde zu 0.00153 festgestellt. Daraus berechnet sich die auf einen Äthersauerstoff bezogene Gruppenkonstante $k_0 = \frac{1}{2} \cdot 0.00153 = 0.000765$. Sind die p - (Alkohol-) und q - (Aldehyd-, Keton-) Konstanten, aus denen sich ein Azetal aufbaut, bekannt, so läßt sich mittels dieser und k_0 die Gruppenkonstante und, durch Multiplikation mit der Anzahl der im Azetal gebundenen Äthersauerstoffe, die HG.-Konstante des betreffenden Azetals berechnen. Aus einer experimentell bestimmten HG.-Konstanten eines Azetals lassen sich andererseits unter Anwendung der k_0 -Bezugskonstanten und der jeweiligen Kenntnis der Größe einer der Komponenten des Azetals (Alkohol oder Karbonylverbindung) die Größe der anderen Komponente ermitteln. Diese Berechnungen sind deutlich aus Beispielen ersichtlich, die schon in früheren Arbeiten A. SKRABAL³ (l. c.) gegeben wurden. Sie werden auch in dieser Arbeit noch zur übersichtlichen Anwendung kommen.

In den Faktoren p und q sind die Beziehungen enthalten, die zwischen chemischer Konstitution der Azetale und der Geschwindigkeit ihres Zerfalles bestehen. Während aber die offenen Azetale durch sie allein schon völlig charakterisiert erscheinen, ist bei der Bildung von Ringazetalen der Einfluß der Spannung des zu bildenden Ringes als zweite Hauptkomponente zu gewärtigen. Aus der Kombination der Arbeiten A. SKRABAL³ mit Untersuchungsergebnissen R. DWORZAK⁴ ist letzterer geneigt, anzunehmen, daß

³ A. SKRABAL und I. SAWIUK, Z. physikal. Chem. 122, 1926, S. 357.

⁴ R. DWORZAK und TH. M. LASCH (I.), Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 59, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b.) 137, 1928, S. 1011; R. DWORZAK und K. HERRMANN (II.), Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 83, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b.) 138, 1929, S. 251.

die Einflüsse der verschiedenen Ringspannungen zwischen 5- und 6-Ring der „Bildungstendenz“ dieser Azetale gegenüber noch nicht *entscheidend* in Erscheinung träten. Das Ergebnis vorliegender Arbeit bestätigt dies in der Hauptsache und reiht auch noch den 7-Ring vollständig an. Da sich jedoch die Koeffizienten der Azetalhydrolyse nach den bisher vorliegenden Arbeiten über zwölf Zehnerpotenzen erstrecken, war zu hoffen, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten dieser nun untersuchten zyklischen Azetale verschiedener Ringspannung untereinander genügend weit auseinanderlägen, um die spezifischen Konstitutionseinflüsse deutlich und sicher erkennen zu lassen. Doch mußte man auch andererseits mit dem eventuellen Versagen des „*p-q*-Gesetzes“ in Anwendung auf dieses oder jenes Azetal rechnen, schon deswegen, da dieses Grundgesetz naturgemäß nur ein Näherungsgesetz sein kann, das einerseits bei dem Großteil der schon untersuchten Azetale exakte Befolgung, andererseits mehr oder minder große Abweichungen ergibt. Diese Erscheinungen mögen jedoch erst im Zusammenhang mit den nun untersuchten Ringazetalen später besprochen werden.

Um die Gesetzmäßigkeiten festzustellen, nach denen die bevorzugte Bildung von 5- bzw. 6-Ringen bei der Bildung zyklischer Azetale vor sich geht, hat R. DWORZAK gemeinsam mit K. HERRMANN (l. c.) eingehende Untersuchungen über Kondensationen mit 1, 2- und 1, 3-Diolen (Äthylen- und Trimethylenglykol) sowie Glycerin einerseits, aromatischen Aldehyden und aliphatischen Ketonen andererseits durchgeführt, die erhaltenen *Ausbeuteziffern* einander gegenübergestellt⁵ und hieraus kurz folgende Gesetzmäßigkeiten abgeleitet: *Aliphatische Aldehyde* liefern Ringazetale sowohl mit 1, 2- und 1, 3-Diolen. *Ketone* und *aromatische Aldehyde* ergeben jedoch merkliche Unterschiede in ihrer Reaktionsfähigkeit. Ketone bevorzugen die Bildung von 5-, aromatische Aldehyde (wie Aldehyde überhaupt) die von 6-Ringen. Fehlen am Aldehyd oder Keton Methylgruppen vollständig, so bilden Aldehyde auch 5-, Ketone auch 6-Ringe. Enthält ein aromatischer Aldehyd, der einen 5-Ring, und ein Keton, das einen 6-Ring zu bilden hätte, Methylgruppen, so gehen die Ausbeuten bis auf Null zurück. Die Erklärung dieser Gesetzmäßigkeiten — die auf die Glycerinazetale unübertragbar sind — gelingt in befriedigender Weise auf Grund

⁵ Siehe Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 88, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 256, Tab. II.

der Theorie von INGOLD und THORPE⁶ über die Abhängigkeit des Winkels zwischen zwei Valenzen des C-Atoms von den absättigenden Substituenten.

Studien von R. DWORZAK gemeinsam mit TH. M. LASCH (l. c.) an Kondensationen einer Reihe von 1, 2- und 1, 3-Diolen mit aliphatischen Aldehyden ergaben ungefähr die gleiche Bildungstendenz der zyklischen Azetale bei Anwendung von einfachen Aldehyden, wie Form- und Azetaldehyd, aber ein Ansteigen der Ausbeuten bei Aldehyden mit höherer Kohlenstoffanzahl.

Da die Durchführung der Messung der HG. bei der analytischen Bestimmung der jeweils gebildeten Karbonylverbindung auf mitunter erhebliche Schwierigkeiten stößt, mußte sich vorliegende Untersuchung der Ringazetale auf einfache aliphatische Karbonylverbindungen, davon vorläufig Form- und Azetaldehyd und Azeton, beschränken.

Zur Analyse gelangten die *Formale* des Glykols und Propandiols (1, 3), die *Azetale* des Glykols, des Propandiols (1, 2)- und -(1, 3), des Butandiols (1, 4) und des Pinakons, sowie die *Azetonale* des Glykols und des Propandiols (1, 3.) Unter Formalen, Azetalen und Azetonalen seien nach gewohnter Art die „Azetale“ des Formaldehyds, des Azetaldehyds und des Azetons der betreffenden Alkohole verstanden.

In den Geschwindigkeitskoeffizienten liegt — in Erfüllung der Grundforderung, bei Studien der Beziehung zwischen chemischer Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit nur jene Geschwindigkeitswerte miteinander vergleichen zu dürfen, die unter möglichst gleichen Versuchsverhältnissen gewonnen worden sind — der exakte zahlenmäßige Ausdruck für die Zerfallsgeschwindigkeit der Körper. Die Annahme R. DWORZAKS (wie auch teilweise unsererseits), daß die durch H-Ion katalysierte Verseifungsgeschwindigkeit⁷ sicherlich annähernd proportional der Leichtigkeit und Vollständigkeit der Bildung bei der katalytischen Darstellung von Azetalen sei, entbehrt wohl nicht der dazu berechtigenden Grundlage und ist jedenfalls bei Überprüfung einer großen Anzahl Vertreter einer bestimmten Körperklasse recht aufschlußgebend, wengleich natürlich hie und da Differenzen erstehen müssen.

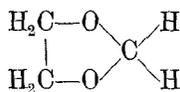
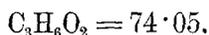
Es möge nun über die Versuchsergebnisse berichtet werden.

⁶ Journ. Amer. Chem. Soc. 107, S. 1080, und 115, S. 320.

⁷ Im folgenden abgekürzt: VG.

Experimenteller Teil.

I. Glykolformal.



A.

Die Darstellung dieses Formals gelang nach der „Phosphorsäuremethode“ nach A. VERLEY⁸.

Nach ihr werden 100 g Glykol, 50 g 40%ige Formaldehydlösung und 50 g Phosphorsäuresirup kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt und das Formal aus dem Reaktionsgemisch mit Wasserdampf abdestilliert; K. P. 78°.

Bei einem Ansatz genannter Mengen wurde nach 7stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad (Rückflußkühler) etwa $\frac{3}{4}$ l mit Wasserdampf abgeblasen, diese wässrige Lösung des Formals mit Pottasche gesättigt, ausgeäthert, die ätherische Lösung zweimal mit Pottasche getrocknet, der Äther mittels langer Kolonne langsam abdestilliert und der Rückstand mittels kleiner Kolonne fraktioniert. Bei einem Kochpunkt von 73—75° (Hauptmenge 74·5°) wurden 18 g Glykolformal (15%ige Ausbeute) erhalten. (Vom Kochpunkt 78° ging nur ein ganz geringer Nachlauf über!)

Weitere Darstellungsversuche mit 100 g Glykol, 100 g Formalinlösung und 100 g Phosphorsäuresirup ergaben weitaus bessere Ausbeuten. Das Gemisch wurde unter öfterem Schütteln 10 Stunden lang am Wasserbad (Rückflußkühler) erhitzt und das Formal mit Wasserdampf abdestilliert. Das Destillat (etwa $\frac{3}{4}$ l) wurde mit Pottasche gesättigt und die obenaufschwimmende Formalschicht *ohne auszuäthern* (das Ausäthern ist eher von Nachteil, da das Formal mit Äther leicht flüchtig ist und auch bei Anwendung langer Kolonnen mit der Abtrennung des Äthers Verluste eintreten) abgeschieden, zweimal mit Pottasche getrocknet und mittels kleiner Kolonne fraktioniert. Es ergaben sich auf diese Art bei mehreren Versuchen übereinstimmend 30 g Glykolformal vom *Siedepunkt* 73—75° (Hauptmenge 74·5°), also eine *Ausbeute von 25% d. Th.*

Dieses Präparat riecht direkt nach der Destillation, bei der sich der überschüssige, im Formal gelöste Formaldehyd im Ansatzrohr des Fraktionierkolbens als Paraformaldehyd abscheidet, stark nach Form-

⁸ Bull. soc. chim. [3], 21, S. 275—277; Chem. Centr. 1899, I., S. 919.

aldehyd; nach einigem Stehen des Präparates in Flaschen mit *Korkverschluß* verschwindet der Formaldehydgeruch gänzlich (der Kork scheint, wie es öfter beobachtet wurde, das Formaldehydgas aufzunehmen) und der angenehme pfefferminzartige Geruch des Glykolformals tritt zutage. Die Reinigung von beigemengtem Aldehyd gelingt auch mittels festem Natriumbisulfit und nachheriger Behandlung mit Pottasche zur Entfernung von eventuell gelöstem SO_2 ; jedoch darf das Präparat nun nicht wieder destilliert werden, da neuerlich Zersetzung unter Abspaltung von Formaldehyd eintritt. Eine Vakuumdestillation ist wegen des tiefen Kochpunktes des Präparates mit großen Verlusten verbunden und führt, wie ein Versuch gelehrt hat, auch nicht besser zum Ziele. Es genügt jedenfalls, das zweimal destillierte Präparat einige Zeit in Korkstöpselflaschen (!) stehenzulassen; wie die Hydrolyseversuche ergaben, besitzt das Präparat einen genügend hohen Reinheitsgrad.

Neben dieser Phosphorsäuremethode soll das Glykolformal („Glykolmethylenazetal“) auch nach A. TRILLAT und R. CAMBIER⁹ durch 2—10stündiges Erhitzen von äquivalenten Mengen Glykol und Trioxymethylen mit 1—4% FeCl_3 als Katalysator erhältlich sein. Versuche dieser Art — es wurden 20 g reinstes Glykol und 11 g Trioxymethylen $(\text{CH}_2\text{O})_3$ mit 0.6 g FeCl_3 durch 11 bzw. 18 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und dann destilliert — ergaben höchstens bis 1 g nur sehr unreines Produkt.

Es wurden auch zahlreiche Versuche durchgeführt, das FeCl_3 durch andere Katalysatoren zu ersetzen, u. zw. Versuche mit trockenem HCl-Gas (mit Erhitzungsdauer von 4 und 5 Stunden), Versuche mit 1 cm^3 konz. HCl (mit 8, 13 und 22 Stunden Erhitzungsdauer auf dem Wasserbad und 22 Stunden in einem Ölbad bei 130°), Versuche mit konz. H_2SO_4 wie auch mit *p*-Toluolsulfosäure. Alle diese Versuche blieben gleich negativ wie bei Anwendung von FeCl_3 .

Ebenso erfolglos verliefen auch die Darstellungsversuche nach M. DELEPINE¹⁰, wonach „Methylenglykol“ durch 8stündiges Erhitzen des Verdampfungsrückstandes von Formaldehyd mit Glykol und einigen Prozenten HCl auf 100° erhältlich sein soll.

In zwei Versuchen wurden je 20 g reinstes Glykol und 11 g „Formaldehydverdampfungsrückstand“ — Paraformaldehyd $(\text{CH}_2\text{O})_3$ — mit 1 cm^3 konz. HCl durch 8 und 15 Stunden in siedendem Kochsalz-Wasserbad erhitzt. Die Versuche verliefen ohne besondere Reaktion völlig ergebnislos.

Nach den hiemit gegebenen Belegen war nur die *Phosphorsäuremethode* zu gebrauchen, nach der aus 350 g Glykol 100 g Glykolformal von einem Reinheitsgrad dargestellt wurden, der den Anforderungen zur Messung der VG. vollkommen entsprach.

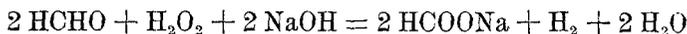
⁹ Compt. rend. 118, S. 1277—1280; Ber. D. ch. G. 27, S. 506—507.

¹⁰ Compt. rend. 131, S. 745; Chem. Centr. 1900, (II), S. 1261.

B.

Zur Durchführung der HG.-Messungen war es Aufgabe, die Menge des durch die Hydrolyse gebildeten Formaldehyds neben unverseiftem Glykolformal in gewissen Zeitabständen zu bestimmen.

Dies wurde vorerst nach der *Perhydrolmethode*¹¹ versucht. Nach ihr wird der Formaldehyd nach der Gleichung



durch Perhydrol und Natronlauge unter Entwicklung von Wasserstoff zu Ameisensäure (bzw. Natriumformiat) oxydiert. Bei Zugabe einer gemessenen Menge NaOH wird nach Beendigung der Reaktion und Zerstörung des restlichen H_2O_2 der Überschuß an NaOH mit HCl zurücktitriert (Phenolphthalein); der Verbrauch an HCl bildet ein Maß für die Menge des freien Formaldehyds. Bei Ausführung dieser Versuche ergaben sich an Stelle stetig steigender, völlig schwankende Verbrauchsmengen HCl. Wie Leerversuche mit einer 0·1 n. Glykollösung an Stelle der Analysenprobe ergaben, war dies darauf zurückzuführen, daß Perhydrol in alkalischer Lösung nicht nur den Formaldehyd, sondern auch das in der Analysenprobe vorliegende Glykol zu einer Säure oxydiert, die die Menge der ordnungsgemäß gebildeten Ameisensäure unregelmäßig verändert. Es möge dies durch folgende Aufstellung belegt sein:

<i>t</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A—B</i>
3	17·60	10·70	6·90
5	17·60	10·60	7·00
10	17·60	10·25	7·35
15	17·60	10·18	7·42
20	17·60	10·06	7·54
30	17·60	10·01	7·59
45	17·60	9·97	7·63
60	17·60	9·94	7·66

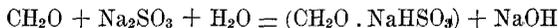
Darin bedeuten *A* die cm^3 0·1 n. HCl, die verbraucht werden, wenn 20 cm^3 0·1 n. NaOH mit 5 cm^3 Perhydrol 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Abkühlen mit 0·1 n. HCl titriert werden; *B* die cm^3 0·1 n. HCl, die verbraucht werden, wenn 25 cm^3 0·1 n. Glykollösung (!) mit 20 cm^3 0·1 n. NaOH und 5 cm^3 Perhydrol *t* Minuten lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann ebenso wie bei dem obigen Leerversuch

¹¹ O. BLANK und H. FINKENBEINER, Ber. D. ch. G. 31, 1898, S. 2979. Siehe auch F. MACH und R. HERRMANN, Z. anal. Chem. 62, S. 104.

10 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten mit 0·1 n. HCl titriert werden. *A—B* gibt dann das Säureäquivalent, das durch Oxydation des Glykols durch Perhydrol gebildet worden war, in cm^3 0·1 n. HCl an.

Die Bestimmung des Formaldehyds nach der *Sulfitmethode*¹² dagegen, die A. SKRABAL und Mitarbeiter unter Anwendung von Rosolsäure (Modif. nach G. DOBY¹³) des öfteren mit Erfolg anwenden konnten, gelingt bei einiger Übung tadellos; es möge hier auch auf die theoretischen Besprechungen von A. SKRABAL¹⁴ verwiesen sein. An Stelle von Rosolsäure ($p_H = 9·3—10·5$) Thymolphthalein ($p_H = 6·9—8·0$) als Indikator zu verwenden, bringt keinen Vorteil, es ist ganz im Gegenteil die schwache Blaufärbung gegen Ende der Titration schlechter zu sehen als die Rosafärbung der Rosolsäure.

Zur Analyse wurden 20 cm^3 wässrige Probelösung mit 0·5 n. NaOH unter Anwendung von Rosolsäure (0·25%ige Lösung in 50%igem Alkohol) roh neutral gemacht (Fixierzeit), wodurch die Hydrolyse zum Stillstand kommt, und dann mit 0·1 n. NaOH genau neutralisiert. Nun werden 20 cm^3 einer 1-molaren Natriumsulfitlösung (252 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ pro l), die vorher mit 0·1 n. HCl gegen Rosolsäure „neutral“ gemacht wurde, zugegeben, wodurch nach der Reaktionsgleichung:



eine dem Formaldehyd äquivalente Menge NaOH gebildet wird; nach 10 Minuten Stehen und Zugabe einer stets gleichen Menge Rosolsäure (für eine Probe etwa 8—10 Tropfen!) wird mit 0·1 n. HCl auf fast farblos titriert.

Aus dem Säureverbrauch in Kubikzentimeter 0·1 n. HCl errechnet sich die in der Tabelle mit x gekennzeichnete Umsatzvariable (Menge des jeweils gebildeten Formaldehyds) in Mol pro l, $a-x$ gibt die laufende Azetalkonzentration an, woraus sich der mit Briggschen Logarithmen berechnete Koeffizient erster Ordnung k' nach der Formel

$$k' = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \log \frac{a - x_1}{a - x_2}$$

ergibt; $t_2 - t_1$ ist in Minuten angegeben. Durch Multiplikation der k' -Konstanten mit 2·3 und Division durch die Katalysatorsäurekonzentration erstet die auf die H-Ion-Konzentration = 1 bezogene

¹² G. LEMME, Chem. Ztg. 27, S. 896; Chem. Centr., 1903, (II), S. 911. Siehe auch F. MACH und R. HERRMANN, l. c.

¹³ Z. ang. Chem. 20, S. 355; Z. anal. Chem. 54, S. 23.

¹⁴ Z. physikal. Chem. 111, 1924, S. 99.

Geschwindigkeitskonstante der sauren Verseifung. Die Messungen wurden stets im Thermostaten bei 25° durchgeführt. Am Tabellenkopf ist die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Grammformelgewichten pro l angegeben.

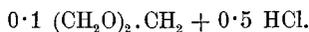
Zwecks Raumersparnis sei von jedem Azetal nur je ein Zeitversuch in vollständiger Tabelle, von den weiters durchgeführten nur die Kopf-angabe und der Mittelwert der Koeffizienten angeführt!

Tabelle 1. (Versuch 1.)
0·1 (CH₂O)₂·CH₂ + 0·75 HCl.

$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^4 \cdot k'$
—	0·0025	0·0975	—
1260	0·0188	0·0812	0·63
1440	0·0342	0·0658	0·64
1500	0·0474	0·0526	0·65
2880	0·0656	0·0344	0·64
4500	0·0776	0·0224	(0·41)
8580	0·0916	0·0084	(0·50)
Mittel $10^4 \cdot k' = 0·64$,			

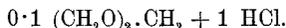
$$k_s = \frac{0·64 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 3}{75 \cdot 10^{-2}} = 0·00020.$$

Versuch 2.



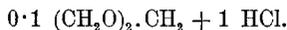
$$\underline{10^4 \cdot k' = 0·35.}$$

Versuch 3.



$$\underline{10^4 \cdot k' = 1·07.}$$

Versuch 4 und 5 in Übereinstimmung.



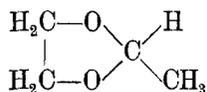
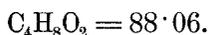
$$\underline{10^4 \cdot k' = 0·90.}$$

Als Generalmittel ergibt sich $k_s = 0·00020$ für die HG.-Konstante der sauren Verseifung des **Glykolformals**.

Der in der Tabelle 1 ersichtliche Abfall der Konstanten gegen Ende der Reaktion ist mit Hinsicht auf die lange Zeitdauer der Versuche teilweise auf Verflüchtigung, teilweise auf Polymerisation des Formaldehyds zurückzuführen. Die austitrierten Lösungen röteten nicht nach, was der Fall sein müßte, wenn Azetal in der Lösung von Natriumsulfit hydrolysieren würde. Das Azetal

unterliegt also weder einer merklichen alkalischen, noch einer Wasserverseifung. Wie auch zu ersehen ist, verläuft die Hydrolyse stets mit einer der Säurekonzentration proportionalen Geschwindigkeit. Die auftretenden geringfügigen Differenzen der Konstanten der einzelnen Versuche untereinander sind in Anbetracht der relativ starken Katalysatorsäure (1-normale Salzsäure ist für Hydrolysemessungen als maximal zulässige Konzentration anzusehen) augenscheinlich auf unvermeidliche Säurebemessungsfehler zurückzuführen.

II. Glykolazetal.

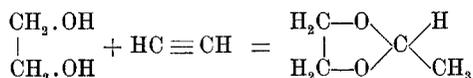


A.

Die Darstellung des Glykolazetals¹⁵ erfolgte nach der „Azetylenmethode“ von H. HILL und H. HIBBERT¹⁶.

Nach ihr werden 4 g HgSO₄ und 4 cm³ konz. H₂SO₄ zu einer Paste verrieben und mit 62 g Äthylenglykol unter einem schwachen Druck (5 cm Hg) mit Azetylen behandelt; K. P. 82–85°.

Die Reaktion



ist stark exotherm, die Temperatur steigt während der Synthese auf 60–70° C.

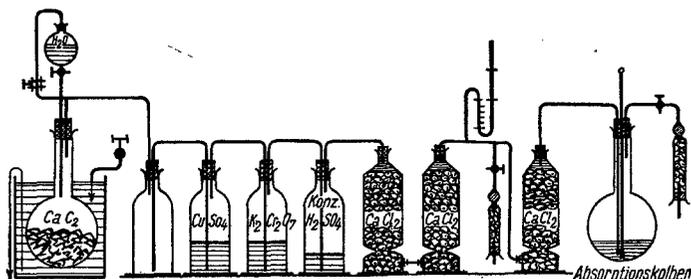


Fig. 1.

¹⁵ Erstmalig dargestellt von A. WURTZ, Liebigs Ann. 120, 1861, S. 328.

¹⁶ Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 1923, S. 3108–3116; Chem. Centr. 1924 (I), S. 2509.

Da auch das Propandiol(1,2)- und Propandiol(1,3)azetal mittels Azetylen dargestellt wurden, möge eine kurze Beschreibung der Apparaturanordnung (Schema, s. Fig. 1), die sich gut bewährte, gegeben sein:

In einem Jenaer Rundkolben (1 *l.*), der von außen durch fließendes Wasser gut gekühlt wird, befindet sich gewöhnliches Kalziumkarbid. Der Kolben ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den ein Tropftrichter und ein T-Rohr führen, dessen eine Öffnung mit dem Tropftrichtereinguß verbunden ist und so durch den im geschlossenen System herrschenden Druck das Wasser aus dem Tropftrichter in den Gasentwicklungskolben preßt; durch entsprechende Regulierung des Hahnes kann ein Azetylenstrom von jeweils erwünschter Stärke durch die andere Öffnung des T-Rohres abgeleitet werden. Das Gas durchstreicht zuerst eine leere Sicherheitsflasche, dann eine Waschflasche mit schwefelsaurer, wässriger CuSO_4 -Lösung, eine zweite mit neutraler, wässriger $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung, eine dritte mit konz. H_2SO_4 und dann zwei oder drei CaCl_2 -Trockentürme; das so behandelte Azetylen gas ist sehr rein und besitzt einen schwachen, obstartig angenehmen Geruch. Zwischen den Chlorkalzium-Türmen ist ein Quecksilber-Überdruck-U-Rohrmanometer, das die Druckeinstellung auf 5 *cm* Hg bequem anzeigt und ein Sicherheitsglashahn, der bei zu großem Überdruck das Gas nach außen strömen läßt, eingeschaltet. In den Absorptionskolben (1- oder 2-*l.*-Jenaer Rundkolben) selbst führt ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes Gaseinleitungsrohr, ein Thermometer und ein Gasableitungsrohr mit Glashahn. Zum Verschluß aller Flaschen und Kolben dürfen natürlich nur gut schließende neue Gummistopfen verwendet werden; die Apparatur muß vor jedesmaligem Gebrauch auf Dichtheit geprüft werden.

Bei Ausführung einer Drucksynthese wird der Absorptionskolben mit der Katalysatormasse, d. i. 2 *g* HgSO_4 (trocken) und 2 *cm*³ konz. H_2SO_4 , die in einer Reibschale gut zu einer Paste verrieben werden, und mit 30 *g* Äthylenglykol (reinst) besetzt und vorerst zur völligen Luftverdrängung etwa 10 Min. lang Azetylen gas durch die Apparatur getrieben, dann wird der Glashahn beim Absorptionskolben geschlossen, der Kolben gut geschüttelt und der Gasdruck auf 5 *cm* Hg gebracht. Nach einigen Minuten beginnt die Reaktion, das Azetylen gas wird anfangs langsam absorbiert; nach etwa einer halben Stunde ist der Höhepunkt erreicht, das Azetylen wird nun rasend schnell aufgenommen und die Temperatur steigt im Kolben auf etwa 65°. Das HgSO_4 löst sich anfangs in der Reaktionsmasse, gegen den Höhepunkt zu tritt eine milchige Ausscheidung auf, die sich nach Beendigung der Reaktion (d. i. nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden, erkenntlich durch rasches Erkalten des Kolbens) als schlammige Masse zu Boden setzt; später kommt es bis zur Ausscheidung von schwarzem Quecksilber. Nach vollständigem Erkalten des Kolbens unter Azetylen gasdruck wird abgeschaltet, das Reaktionsprodukt abgegossen, zur Neutralisation der H_2SO_4 und vollständigen Trocknung Pottasche zugesetzt, filtriert und aus einem Wasserbad fraktioniert.

Das Glykolazetal destilliert nach einem geringen Vorlauf bei 82—83° in 50%iger Ausbeute d. Th. (als Durchschnitt von 18—23 *g*) über. (Geruch angenehm obstartig; in einer Eprouvette

eingeschmolzen, hielt sich dieses wie auch die anderen Präparate durch viele Monate hindurch völlig unzersetzt.)

B.

Die Messung der HG. des Glykolazetals wurde ebenso wie beim Glykolformal nach der *Sulfitmethode* durchgeführt.

Die Arbeitsweise war dieselbe, doch konnte, da das Glykolazetal schon mit einer wesentlich schwächeren Säure (0.001—0.01 n.) gut meßbar hydrolysierte, die Fixierung des Systems mit Lauge wegfallen, und es rechnete die Zugabe der neutralen Sulfitlösung als Fixierzeit, denn die anwesende Aldehydmenge reagiert mit dem Sulfit unter Freimachung von NaOH, wodurch die Katalysatorsäure neutralisiert und die Hydrolyse zum Stillstand gebracht wird. Zum Verbrauch an 0.1 n. HCl bei der Titration muß natürlich die jeweils in der Probe enthaltene Säuremenge zugerechnet werden; aus dieser Summe berechnet sich die Umsatzvariable x .

Es folgen die Messungen:

Tabelle 2. (Versuch 6.)
0.1 (CH₂O)₂.CH.CH₃ + 0.01 HCl.

$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^3 \cdot k'$
—	0.0106	0.0894	—
15	0.0211	0.0789	0.36
25	0.0357	0.0643	0.36
40	0.0525	0.0475	0.33
80	0.0741	0.0259	0.33
130	0.0904	0.0096	0.33
210	0.0954	0.0046	(0.15)
Mittel $10^3 \cdot k' = 0.34$,			

$$k_s = \frac{0.34 \cdot 10^{-2} \cdot 2.3}{1 \cdot 10^{-2}} = 0.78.$$

Versuch 7.

0.1 (CH₂O)₂.CH.CH₃ + 0.001 HCl.

$$\underline{10^3 \cdot k' = 0.34.}$$

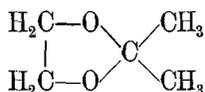
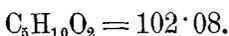
Versuch 8.

0.1 (CH₂O)₂.CH.CH₃ + 0.005 HCl.

$$\underline{10^2 \cdot k' = 0.17.}$$

Wie ersichtlich, ist die Geschwindigkeit vollkommen proportional der Säurekonzentration. Als Geschwindigkeitskonstante der sauren Verseifung des **Glykolazetals** gilt somit in Übereinstimmung $k_s = 0.78$.

III. Glykolazetonal.



A.

Zur Darstellung von Azetonalen sind verschiedene Verfahren bekannt¹⁷. Davon ist hervorzuheben, daß offene, gestreckte Alkohole schwer zu azetonalisieren sind oder deren Darstellung überhaupt nicht gelingt, mehrwertige Alkohole dagegen, die zyklische Azetonale liefern, verhältnismäßig einfach darzustellen sind. Die entscheidende Frage dabei ist, welcher Katalysator am wirksamsten ist. So werden im allgemeinen: trockenes HCl-Gas, konz. HCl, konz. H₂SO₄, CuSO₄ und andere Mittel angewendet, wobei zu bemerken ist, daß besonders Salzsäure und Schwefelsäure ziemlich stark verändernd auf das Azeton einwirken und so ein mehr oder minder unreines Rohprodukt liefern, daraus das Präparat von der Verunreinigung nur schwer zu trennen ist. Es sei da an die verschiedenen Kondensationsprodukte des Azetons, wie Phoron, Mesityloxyd usw., erinnert.

Drei Versuche, die in dieser Richtung durchgeführt worden waren, konnten dies vollauf bestätigen. Es wurden 31 g Glykol (½ Mol) mit 580 g Azeton (10 Mol) und folgenden verschiedenen Katalysatoren: 1. 1% trockenes HCl-Gas, 2. 1 cm³ konz. HCl und 3. ½ cm³ konz. H₂SO₄ durch 6 Tage bei Zimmertemperatur im Dunkeln stehen gelassen. Nach Neutralisieren und Trocknen mit Pottasche wurde das Azeton mittels langer Kolonne langsam abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Die Fraktion bis 90° entfärbte nur sehr langsam und wenig Bromwasser, die höheren Fraktionen 90—100° und 100—120° entfärbten dagegen sehr rasch und sehr viel Bromwasser. Auch durch Redestillationen konnte kein reines Azetonal gewonnen werden.

Bei Verwendung von *p*-Toluolsulfosäure als Katalysator¹⁸, den A. SKRABAL mit Erfolg bei der Darstellung des Pentaerythritazetonals¹⁹ gebrauchen konnte, treten diese unliebsamen Nebenerscheinungen *nicht* auf, auch erweist sich die *p*-Toluolsulfo-

¹⁷ Vgl. Literatur: E. FISCHER, Ber. D. ch. G. 28, 1895, S. 1169; E. FISCHER und E. PFÄHLER, Ber. D. ch. G. 53, 1920, S. 1606; J. BOESEKEN, Rec. trav. chim. 41, 1922, S. 722; A. SKRABAL und M. ZLATEWA, Z. physikal. Chem. 119, 1926, S. 305; L. ORTHNER, Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 116; R. DWORZAK und K. HERRMANN (l. c.).

¹⁸ Nach M. GHYSELS, Bull. soc. chim. belg. 33, 1924, S. 57.

¹⁹ A. SKRABAL und M. ZLATEWA, l. c.

säure als spezifisch wirksamer als die oben genannten Katalysatoren. In Kombination mit einer Vorschrift von E. FISCHER und E. PFÄHLER (s. F. N. 17), nach der schon während des Schüttelns des Reaktionsgemisches Na_2SO_4 -anhydr. zur Aufnahme des durch die Reaktion gebildeten Wassers zugesetzt wird, konnte folgende Methode ausgearbeitet werden, die zu einer 50%igen Azetonalausbeute²⁰ führt:

Es werden 62 g Glykol (1 Mol, frisch destilliert), 870 g Azeton (15 Mol, zweimal mit CaCl_2 getrocknet und direkt vor Ansatz des Versuches destilliert), 5 g *p*-Toluolsulfosäure (trocken) mit 70 g Na_2SO_4 (frisch geglüht!) in einer Korkstöpfelflasche durch 12 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach Absitzen des Na_2SO_4 -Schlammes über Nacht wird das überstehende Azeton wie aus einer Spritzflasche in eine andere Flasche abgespritzt — man gewinnt dadurch sehr an Zeit und verhindert große Verluste durch Verdampfen des Azetons und Azetonals beim Filtrieren dieser großen Mengen Flüssigkeit — und mit 50 g Pottasche (frisch geglüht!) zur Neutralisation und weiteren Trocknung eine Stunde lang geschüttelt, absitzen gelassen, die obenaufstehende Lösung wiederum abgespritzt, der Rest abgenutscht (ein trübes Filtrat ist vorderhand belanglos) und nochmals mit 30 g Pottasche eine Stunde lang geschüttelt; dann wird ebenso verfahren wie vorher und von dem nun klaren (!) Filtrat mittels langer Kolonne (mindestens $1\frac{1}{2}$ m!) aus einem Wasserbad der Azetonüberschuß langsam, aber vollständig abdestilliert. Der Rückstand wird mit etwas Pottasche behandelt und mittels kurzer 3-Kugelkolonne aus einem Ölbad fraktioniert. Bei genauer Befolgung eben genannter Vorschrift erhält man nach der Redestillation 50 g Glykolazetonol, d. s. 50% d. Th., vom *Kochpunkt* 91—92° (Hauptmenge 91·5°); der Geruch des Präparates war pfefferminzartig, die Bestätigung der einwandfreien Reinheit erfolgte durch die Meßversuche.

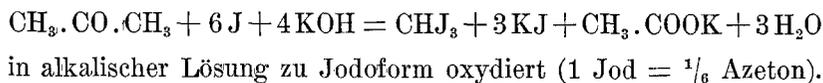
B.

Bei den HG.-Messungen des Glykolazetonals wurde das Azeton nach der bekannten Methode von J. MESSINGER²¹ in Kombination

²⁰ Ungefähr drei Monate nach der Darstellung dieses Präparates wurde bekannt, daß R. DWORZAK und K. HERRMANN (l. c.) mit H_2SO_4 wie auch HCl -Gas als Katalysator unter Anwendung von Na_2SO_4 -anhydr. Glykolazetonol in allerdings nur 8%iger Ausbeute erhielten.

²¹ Ber. D. ch. G. 21, 1888, S. 3366.

mit der Modifikation von H. ELSNER²² jodometrisch bestimmt. Azeton wird nach der Gleichung



Zur Ausführung der Messungen sind erforderlich: 0·1 n. Jod- und Thiosulfat-, angenähert 1 n. KOH- und H₂SO₄-Lösungen.

Als Analysengang wurde folgender ausgearbeitet: Die Probe wird mit 15 cm³ ungef. 1 n. KOH neutralisiert (Fixierzeit) und alkalisch gemacht, 20 oder 40 cm³ 0·1 n. Jodlösung zugegeben und 5 Minuten lang geschüttelt. Das Jodoform scheidet sich grobkörnig ab, die Flüssigkeit wird vollkommen klar. Dann wird mit ungef. 1 n. H₂SO₄ (etwa 17 bis höchstens 20 cm³) angesäuert und der Jodüberschuß mit 0·1 n. Thiosulfat zurücktitriert.

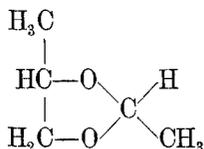
Tabelle 3. (Versuch 9.)
0·1 (CH₂O)₂·C(CH₃)₂ + 0·001 HCl.

$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^2 \cdot k'$
—	0·0022	0·0978	—
20	0·0170	0·0830	0·36
30	0·0358	0·0642	0·37
30	0·0505	0·0495	0·38
45	0·0665	0·0335	0·38
90	0·0854	0·0146	0·40
200	0·0986	0·0014	(0·51)
Mittel $10^2 \cdot k' = 0·38$,			

$$k_s = \frac{0·38 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 3}{1 \cdot 10^{-3}} = 8·74.$$

Aus der Übereinstimmung mit Versuch 10 ist die HG.-Konstante der sauren Verseifung des **Glykolazetonals** mit $k_s = 8·74$ anzugeben.

IV. Propandiol (1, 2)azetal.



A.

Der Alkohol Propandiol(1,2) wird am einfachsten, allerdings in geringer Ausbeute durch Destillation von Glycerin mit Natronlauge dar-

²² Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 2364.

gestellt²³. Es werden am besten 320 g Glycerin mit 180 g Natronlauge (gepulv.) in einem Kupferkolben mit aufgesetztem Steigrohr 7 Stunden lang mit kleiner Flamme erhitzt und dann destilliert. Die Fraktion bis ungef. 120° wird verworfen, das folgende Destillat wird nach Abtrennung der obenaufschwimmenden, braunen Flüssigkeit mit Pottasche gesättigt und die obere abgetrennte Schichte redestilliert. Nach längerem Vorlauf gehen bei 185—190° (Hauptmenge 188—189°) etwa 15 g Propandiol(1, 2) über.

Das Azetal des Propandiols(1, 2) wurde nach der Azetylenmethode²⁴ gewonnen, und zwar wurden 40 g Propandiol(1, 2) mit 3 g HgSO₄ und 3 cm³ konz. H₂SO₄ als Kontaktmasse, wie bei dem Glykolazetal beschrieben, mittels derselben Apparatur unter denselben Begleiterscheinungen mit Azetylen azetalisiert. Nach dem Neutralisieren und Trocknen mit Pottasche wurde fraktioniert, die Fraktion 90—95° redestilliert und bei 93° 17 g Propandiol(1, 2)-azetal (30% Ausbeute) erhalten.

B.

Die Geschwindigkeitsmessungen des Propandiol(1, 2)azetals wurden nach der Sulfitmethode²⁵ ohne Neutralisieren der Katalysatorsäure mit Lauge, sondern Fixieren des Systems durch die Zugabe der Sulfitlösung selbst durchgeführt.

Es werden nun die Meßergebnisse angeführt:

Tabelle 4. (Versuch 11.)



$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^2 \cdot k'$
—	0.0126	0.0874	—
20	0.0247	0.0753	0.32
25	0.0366	0.0634	0.30
40	0.0514	0.0486	0.29
60	0.0644	0.0356	(0.23)
130	0.0786	0.0214	(0.17)
220	0.0854	0.0146	(0.08)
			Mittel $10^2 \cdot k' = 0.30$,

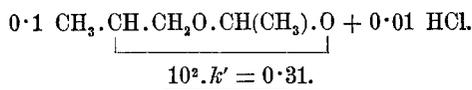
$$k_s = \frac{0.30 \cdot 10^{-2} \cdot 2.3}{1.10^{-2}} = 0.69.$$

²³ J. U. NEF, Liebigs Ann. 335, 1904, S. 291; A. ZANDER, Liebigs Ann. 214, 1882, S. 177; MORLEY, GREEN, Bull. soc. chim. 47, S. 132; A. BELOHOUBEK, Ber. D. ch. G. 12, 1879, S. 1872.

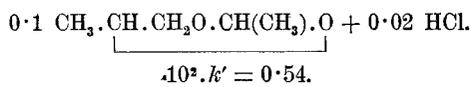
²⁴ H. HILL und H. HIBBERT, l. c.

²⁵ Siehe Glykolformal und Glykolazetal.

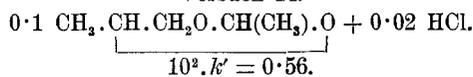
Versuch 12.



Versuch 13.



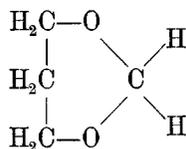
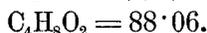
Versuch 14.



Als Generalmittel folgt $k_s = 0.67$ für die Geschwindigkeitskonstante der sauren Verseifung des **Propandiol(1, 2)azetals**.

Die Geschwindigkeiten erweisen sich in den einzelnen Versuchen der Katalysatorsäure gut proportional. Der Abfall der Konstanten in der zweiten Hälfte der Versuche tritt hier sehr stark auf. Das kann sowohl auf Polymerisation oder Krotonisierung des Azetaldehyds wie auch hauptsächlich auf seine außerordentlich große Flüchtigkeit zurückzuführen sein; das kommt in der ersten Hälfte der Reaktion nicht so sehr zum Ausdruck, weil die Reaktion einerseits rasch geht, andererseits, weil noch wenig Aldehyd, dafür aber noch reichlich Azetal da ist, in welchem der Aldehyd augenscheinlich einen geringen Dampfdruck besitzt.

V. Propandiol(1, 3)formal.



A.

Propandiol(1, 3) wurde durch Vergärung von Glycerin gewonnen²⁶. Die Ausbeute beträgt nach wiederholten Destillationen etwa 5—8%; K. P. 214°.

Das Formal des Propandiols(1, 3) wurde unter Abänderung der Methode von H. THACHER CLARKE²⁷ durch Erwärmen von 21 g

²⁶ Nach einer Privatmitteilung von Prof. A. FRANKE, Wien, an A. SKRABAL. Für die gütige Überlassung sei bestens gedankt! Lit. siehe auch: A. FITZ, Ber. D. ch. G. 9, 1876, S. 1348; A. FREUND, Monatsh. Chem. 2, 1881, S. 636, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 90, 1881, S. 636.

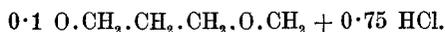
²⁷ Bull. soc. chim. 101, S. 1789, 1796, 1803; Chem. Centr. 1913 (I), S. 163.

Propandiol(1, 3), 10 g Trioxymethylen und 10 g Phosphorsäuresirup durch 10 Stunden auf dem Wasserbad (Rückflußkühler) erhalten. Nach Wasserzusatz wurde dreimal mit Äther behandelt, mit Pottasche getrocknet, der Äther über kleiner Kolonne abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Bei 104—105° (Hauptmenge 105°) gingen 6 g (d. s. 25% d. Th.) Propandiol(1, 3)formal über. (Nach Schütteln und einigem Stehen des Präparates in einer Korkstöpselflasche zeigte es guten, schwach pfefferminzartigen Geruch.)

B.

Die Geschwindigkeitsmessungen wurden nach der Sulfitmethode durchgeführt. Durch Vorlage einer entsprechenden Menge 2 n. NaOH wurde die Reaktion fixiert und dann, wie beim Glykolformal beschrieben, weiter verfahren.

Tabelle 5. (Versuch 15.)



$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^4 \cdot k'$
—	0.0025	0.0975	—
7200	0.0275	0.0725	0.18
8640	0.0500	0.0500	0.19
10080	0.0640	0.0360	0.14
20160	0.0710	0.0290	(0.05)
50400	0.0742	0.0258	(0.01)
			<u>Mittel $10^4 \cdot k' = 0.17$,</u>

$$k_s = \frac{0.17 \cdot 10^{-4} \cdot 2.3}{0.75} = 0.000052.$$

Versuch 16.



$$\underline{10^4 \cdot k' = 0.22.}$$

Versuch 17.

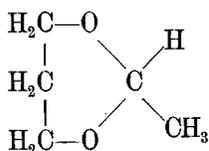


$$\underline{10^4 \cdot k' = 0.25.}$$

Für das **Propandiol(1, 3)formal** ist als Generalmittel die Geschwindigkeitskonstante der sauren Verseifung $k_s = 0.000053$.

Der Abfall der Koeffizienten nach einem Ablauf von etwa 70% ist wahrscheinlich auf dieselben Ursachen (hauptsächlich Verflüchtigung des Aldehyds) zurückzuführen, wie beim Glykolformal angegeben.

VI. Propandiol(1, 3)azetal.



A.

10 g Propandiol(1, 3) wurden mit 1 g HgSO_4 und 1 cm^3 konz. H_2SO_4 als Katalysatormasse mittels Azetylen azetalisiert.

Der äußere Verlauf der Synthese war derselbe wie bei der Darstellung des Glykol- und Propandiol(1,2)azetals. Die Schwefelsäure hatte jedoch in diesem Falle stark verkohlend auf die Substanz eingewirkt und es gelang nicht, das Azetal vom schlammigen und verkohlten Reaktionsprodukt durch einfache Filtration zu trennen. Es wurde daher ausgeäthert, mit Pottasche neutralisiert und getrocknet, filtriert, nochmals Pottasche zugesetzt und der Äther nach erfolgter Filtration mittels einer mittellangen Kolonne aus einem Wasserbad abdestilliert.

Die Fraktionierung ergab bei dem *konstanten Siedepunkt* 107° (gegen HILL und HIBBERT [l. c.] Kp. 108—111°) 3 g Propandiol-(1, 3)azetal (20% d. Th.). Das Präparat, das sich durch guten Pfefferminzgeruch auszeichnete, war von einwandfreier Reinheit.

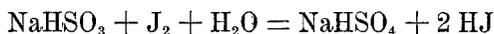
B.

Die HG.-Messungen bereiteten hier, ebenso wie beim Butandiol(1, 4)- und beim Pinakonazetal insofern Schwierigkeiten, als von den beiden ersten nur relativ geringe Mengen zur Verfügung standen, beim Pinakonazetal dadurch, als dieses Azetal nur bis zu einer Konzentration von etwa 0·02 Mol pro l wasserlöslich ist, eine 0·02molare Aldehydlösung aber nach der Bisulfitmethode mit Salzsäure unter Anwendung von Rosolsäure als Indikator natürlich nicht titriert werden kann.

In diesen drei Fällen leistete eine Bestimmungsmethode dieser geringen Aldehydmengen von A. SKRABAL nach Ausarbeitung des praktischen Arbeitsganges (durch Verf.) ganz vorzügliche Dienste.

Die theoretischen Überlegungen dieser Methode sind folgende: Der in der Analysenprobe enthaltene Aldehyd wird mit einer gemessenen Menge einer Natriumbisulfitlösung zur Aldehydbisulfitverbindung umgesetzt und der Überschuß an Bisulfit mit Jod zurücktitriert. Im Zuge der Titration würde aber die nach

der Gleichung



entstehende Jodwasserstoffsäure das in Lösung nebenbefindliche Azetal verseifen und neuerdings Aldehyd freimachen, wodurch eine Bestimmung der bei der Fixierung des Systems vorhanden gewesenen Aldehydmenge unmöglich gemacht wäre. Diesem Umstand wird jedoch durch gleichzeitige Zugabe einer Neutralpufferlösung abgeholfen. Die entstandene Jodwasserstoffsäure wird von dem Puffergemisch aufgefangen und auf neutral ($p_{\text{H}} = 7$) gepuffert, wodurch eine Hydrolyse des Azetals unter Bildung von Aldehyd unmöglich gemacht wird. Ein Maß für die Menge des in der Probe bei der Fixierung vorliegenden Aldehyds gibt die Differenz der Jodverbrauchsmenge einer Leerprobe als Äquivalent der angewandten Bisulfitmenge weniger den Jodverbrauch bei der Rücktitration des Bisulfitüberschusses der Analysenprobe.

Eine Titration von NaHSO_3 bietet jedoch an und für sich Schwierigkeiten, da es ja bekannt ist, daß sich das Bisulfit durch Luftsauerstoff besonders bei einem p_{H} -Wechsel sehr leicht oxydiert und SO_2 außerdem leicht flüchtig ist. Bisulfit allein kann jedoch am besten folgendermaßen bestimmt werden:

Die Bisulfitlösung wird in einem vorher mit CO_2 gefüllten, etwa 50 cm^3 fassenden Meßkölbchen verdünnt (Wasser durch Auskochen von Sauerstoff befreien!), die Lösung in eine mit CO_2 gefüllte Bürette gebracht und zu einer in einem mit CO_2 gefüllten Titrierkolben befindlichen abgemessenen Jodlösung zufließen gelassen. Die Meßergebnisse sind sehr gute.

Bei Anwendung dieser Methode auf die bei der Verseifung vorliegende Lösung, die das Bisulfit neben der Aldehydbisulfitverbindung, Azetal, Diol und Puffergemisch enthält, wurde jedoch festgestellt, daß die mit der Bisulfitlösung in die Jodlösung einfließende Aldehydbisulfitverbindung durch das Jod gesprengt wird und je nach der Titrationsgeschwindigkeit variierende Resultate hervorgehen, da ja auch das aus der Bisulfitverbindung jeweils freigemachte Bisulfit Jod verbraucht.

Es mußte also, um diese Sprengung möglichst zu vermeiden, umgekehrt Jod in das Bisulfit zufließen gelassen werden. Das freie Bisulfit reagiert dann mit dem Jod momentan, während dagegen die Sprengung der Aldehydbisulfitverbindung eine Zeitreaktion ist. Aber auch durch rasches Zufließenlassen der Jodlösung kann der Endpunkt nur sehr schwer erkannt werden; die bei Anwesenheit von Stärke auftretende Blaufärbung verschwindet in Bruchteilen von Sekunden wieder und bei weiterer Zugabe von Jod wird dann auch die Bisulfitverbindung angegriffen.

Durch Titration des Bisulfits (neben der Aldehydverbindung) bei etwa 0° oder knapp oberhalb 0° kann jedoch die Geschwindigkeit der Sprengung der Aldehydbisulfitverbindung soweit herabgemindert werden, daß die

beim Endpunkt der Titration auftretende Blaufärbung etwa 2—3 Sekunden lang anhält.

Die folgenden Messungen der HG. des Propandiol(1,3)-, Butandiol(1,4)- und des Pinakonazetals wurden unter Anwendung obiger Ausarbeitung auf folgende Art durchgeführt:

Die Analysenprobe (10 oder 20 cm^3) wird im Titrierkolben unter Anwendung von Methylorange mit NaOH neutralisiert (Fixierzeit). Nun wird der Kolben mit CO_2 gefüllt und bei einer Kopfmolarität von 0.02 Azetal mit einer gemessenen Menge (anfangs 10, später 15 cm^3) einer Lösung, die pro Liter:

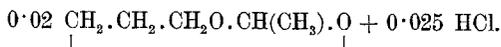
0.02 Mol $NaHSO_3$	2.0816 g
0.12 „ $Na_2HPO_4 \cdot 2 H_2O$	21.3696 g
0.06 „ KH_2PO_4	8.1696 g

enthält, zur Reaktion gebracht. Nach 15 Minuten Stehen unter Eiskühlung werden einige Stückchen Eis eingeworfen, nochmals CO_2 nachgefüllt und nach Zugabe von Stärkelösung das überschüssige Bisulfit mit 0.01 n. Jodlösung „im Schuß“ (besonders ohne Unterbrechung vor dem Endpunkt) ohne viel Schwenken auf etwa 2 Sekunden lang anhaltende Blaufärbung titriert.

Eine Leerprobe mit derselben Menge Wasser an Stelle der Analysenprobe und der gleichen Menge der wie bei der Hauptprobe angewandten Bisulfit-Pufferlösung muß jedesmal anschließend an die Hauptprobe durchgeführt werden. Jod-Leerverbrauch abzüglich Jod-Analysenprobeverbrauch gibt die Menge des vorhandenen Aldehyds an.

Es folgen die HG.-Meßergebnisse, durchgeführt am Propandiol(1,3)azetal:

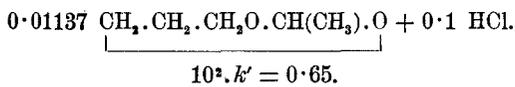
Tabelle 6. (Versuch 18.)



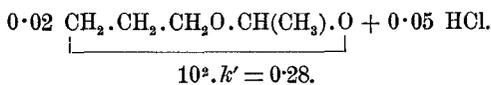
$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^2 \cdot k'$
—	0.00092	0.01908	—
15	0.00171	0.01829	0.12
30	0.00343	0.01657	0.14
60	0.00616	0.01384	0.13
70	0.00855	0.01145	0.12
140	0.01100	0.00900	(0.08)
140	0.01282	0.00718	(0.07)
960	0.01518	0.00482	(0.02)
			Mittel $10^2 \cdot k' = 0.13$

$$k_s = \frac{0.13 \cdot 10^{-2} \cdot 2.3}{25 \cdot 10^{-3}} = 0.12$$

Versuch 19.



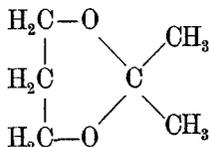
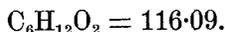
Versuch 20.



Daraus folgt als Generalmittel die Geschwindigkeitskonstante der sauren Verseifung des **Propandiol(1,3)azetals** $k_s = 0.13$.

Die Konstanten sind, wie stets gezeigt werden konnte, der Säurekonzentration proportional. Es sind jedoch nur die Koeffizienten der ersten Hälfte der Reaktion zu gebrauchen. Der Abfall derselben in der zweiten Hälfte ist hier sehr augenfällig und höchstwahrscheinlich auf die beim Propandiol(1,2)azetal angeführten Gründe zurückzuführen. Die Reaktion macht jedoch bei einem etwa 75%igen Ablauf halt und es wäre zu untersuchen, ob dies auf Erreichung eines Gleichgewichtes, also auf Reversibilität der Reaktion in wässriger Lösung zurückzuführen ist. (Das Präparat ist, wie aus den ersten Titrationen ersichtlich ist, von vornherein frei von etwa durch eingetretene Zersetzung gebildetem Azetaldehyd.)

VII. Propandiol(1,3)azetonal.



Auch dieses Azetonal darzustellen, wurde nach der beim Glykolazetonal beschriebenen Methode versucht.

Und zwar wurden 10 g Trimethylenglykol (käufliches Präparat „Schuchardt“), 250 g Azeton (frisch destilliert), 2 g *p*-Toluolsulfosäure und 30 g Na_2SO_4 anhydr. (frisch gegläht) erst 12 Stunden lang, dann mit 30 g und zum dritten Male mit 20 g Pottasche je eine Stunde lang geschüttelt. Das Azeton wurde mittels langer Kolonne abdestilliert, der Rückstand mit Pottasche behandelt und mittels einer kurzen Kolonne aus einem Ölbad die Fraktionierung vorgenommen. Nach einem kurzen Vorlauf ging bei *konstantem Kochpunkt* von 95° 3 g Präparat von angenehm pfefferminzartigem Geruch, dann bei 120° 2 g schon stark nach Zersetzung riechendes Produkt über. Der Rückstand war etwa 4 g unverändertes Trimethylenglykol.

Das Präparat vom Kp. 95° konnte bestimmt *nicht als reines Azetonal* angesprochen werden, zumal J. BÖESEKEN in einer kurzen Notiz²⁸ für dieses Azetonal einen Kochpunkt von 123—125° angibt.

²⁸ Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 3758.

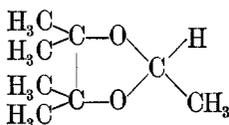
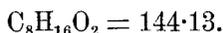
Nach Versuchen von R. DWORZAK und K. HERRMANN (l. c.) konnte mittels HCl und H₂SO₄ als Katalysatoren kein Propandiol(1,3)azetonol rein isoliert werden.

Von dem bei 95° gefaßten Präparat konnte man immerhin annehmen, daß es Azetonol und daneben noch Azeton enthielte, das natürlich den Siedepunkt stark herabsetzte. Diese Vermutung konnte vollauf bestätigt werden, da die bei den vorgenommenen Meßversuchen durchgeführten Analysen ergaben, daß das vorgelegene Präparat aus ungef. 75% Azetonol neben 25% freiem Azeton bestand.

Die Meßergebnisse konnten jedoch nicht für absolut verlässliche Geschwindigkeitskoeffizienten ausgewertet werden.

Diese können also erst nach Wiederholung der Versuche an einem, wie zu hoffen ist, vollkommen rein erhaltenen Präparat mitgeteilt werden.

VIII. Pinakonazetal.



A.

Das Azetal des Pinakons wurde ebenso wie das folgende des Butandiols(1,4) mittels Azetaldehyd und konz. HCl als Katalysator dargestellt, da ein Versuch, das Pinakon direkt mittels Azetylen zu azetalysieren durch die Einwirkung der konz. H₂SO₄ auf das Pinakon unter Bewirken der Umlagerungen zu Dimethylbutadien und Pinakolin fehlschlug. Die Methode von H. HILL und H. HIBBERT (l. c.), nach der eine Lösung von Pinakon in Äthylenglykol mit Azetylen behandelt und das gebildete Pinakonazetal vom Glykolazetal durch Destillation getrennt wird, wurde nicht zur Anwendung gebracht, da die Befürchtung nahelag, daß das Azetalgemisch auch durch sorgfältige Destillation nicht verlässlich rein getrennt werden könne.

Es wurden 12 g wasserfreies Pinakon ($\frac{1}{10}$ Mol), 10 g frisch aus Paraldehyd destillierter Azetaldehyd mit 8 Tropfen konz. HCl, die durch das Rückflußkühlerrohr zutropfen gelassen wurden, nach Mäßigung der anfangs stürmischen Reaktion durch Kühlen während 4 Stunden unter öfterem Schütteln auf siedendem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde ein auf dem Boden des Kolbens liegendes Öl (etwa 3 cm³ eines Kondensationsproduktes) abpipetiert, die restliche Lösung ausgeäthert, mit Pottasche neutralisiert und getrocknet, dann nochmals über frischer Pottasche stehen ge-

lassen. Schließlich wurde der Äther und Azetaldehyd mittels kleiner Kolonne abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Es gingen in zwei Versuchen jedesmal 7 g Pinakonazetal vom *Kochpunkt* 128—130° (nach HILL und HIBBERT [l. c.] 133—134°) über; *Ausbeute* = 50% *d. Th.* (Starker Pfefferminzgeruch.)

B.

Da das Pinakonazetal, wie schon erwähnt, nur bis zu einer Konzentration von etwa 0·02 Mol pro *l* wasserlöslich ist, wurden die HG.-Messungen nach der „Puffer-Bisulfitmethode“ von A. SKRABAL, deren praktische Durchführung primär an Versuchen mit dem Pinakonazetal ausgearbeitet wurde, durchgeführt.

Der Analysengang war also derselbe, wie er beim Propandiol(1,3)-azetal beschrieben wurde, und es möge hier nur auf die dortigen Ausführungen verwiesen sein.

Die nach dieser Methode vorgenommenen Messungen ergaben sehr gut übereinstimmende Resultate, die wie folgt angegeben werden:

Tabelle 7. (Versuch 21.)

0·02 [(CH₃)₂CO]₂·CH·CH₃ + 0·1 HCl.

$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^3 \cdot k'$
—	0·00043	0·01957	—
35	0·00331	0·01669	0·20
35	0·00558	0·01442	0·18
50	0·00803	0·01197	0·16
70	0·01112	0·00888	0·19
100	0·01291	0·00709	(0·10)
1100	0·01959	0·00041	(0·02)
Mittel $10^3 \cdot k' = 0·18$,			

$$k_s = \frac{0·18 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 3}{1 \cdot 10^{-1}} = 0·041.$$

Versuch 22.

0·02 [(CH₃)₂CO]₂·CH·CH₃ + 0·05 HCl.

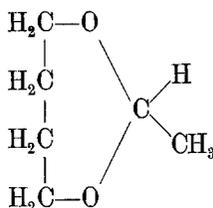
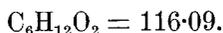
$$\underline{10^3 \cdot k' = 0·91.}$$

Die Geschwindigkeitskonstante der sauren Verseifung des **Pinakonazetals** ist als Mittel aus den Werten 0·041 und 0·042 mit $k_s = 0·0415$ anzugeben.

Das Pinakonazetal ist das erste untersuchte Azetal eines ditertiären Alkohols. Die Proportionalität der Geschwindigkeit mit der Säurekonzentration geht auch hier bei den beiden Zeitversuchen am Pinakonazetal aus den Werten 0·18 und 0·09 bei An-

wendung der halb so großen H-Ion-Konzentration klar hervor. Die Natur der sauren Verseifung des Azetals ist damit zweifellos sichergestellt.

IX. Butandiol(1, 4)azetal.



A.

Ausgangsprodukt für das Butandiol(1,4) war Bernsteinsäure; diese wurde mit Alkohol und konz. H_2SO_4 verestert²⁹ und der Diäthylester durch Reduktion mit metallischem Natrium nach J. BÖSEKEN³⁰ durch genaue Befolgung der Vorschrift von A. MÜLLER³¹ zum Diol umgesetzt.

Bei Zugabe von 20 g frisch aus Paraldehyd destilliertem Azetaldehyd zu 17 g Butandiol(1,4) trat allein schon heftige Reaktion ein. Als diese nachgelassen, wurden durch das Rückflußkühlerrohr 5 Tropfen konz. HCl zugegeben und 4 Stunden lang auf siedendem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert, mit Pottasche neutralisiert und getrocknet, filtriert und dann nochmals über frischer Pottasche stehen gelassen. Nach Abdestillieren des Äthers und Azetaldehyds über kleiner Kolonne wurde der Rückstand aus einem Ölbad fraktioniert. Das Azetal des Butandiols(1,4) ging bei 125—127° über. *Ausbeute* 6 g, d. s. 27% d. Th.

R. DWORZAK und Th. M. LASCH (l. c.) geben das Mißlingen des Darstellungsversuches dieses Azetals an. In Vorliegendem konnten aber die Angaben von HILL und HIBBERT (l. c.), die mittels Azetylen 20% Ausbeuten erhielten, bestätigt werden.

Die Darstellung verlief besonders glatt und die Zeitversuche ergaben, wie ersichtlich, den Nachweis von der einwandfreien Reinheit des Präparates.

²⁹ Nach VOLHARD, BEILSTEIN, neu (II), S. 609; vgl. auch E. FISCHER und A. SPEIER, Ber. D. ch. G. 28, 1895, S. 3252.

³⁰ Rec. trav. chim. 34, S. 200.

³¹ Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 27, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 27.

B.

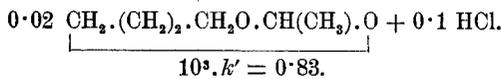
Zwei Versuche wurden nach der beim Propandiol(1,3)azetal beschriebenen Puffer-Bisulfitmethode von A. SKRABAL in Einhaltung desselben Analysenganges durchgeführt:

Tabelle 8. (Versuch 23.)
 $0.02 \text{ CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{O} + 0.01 \text{ HCl}$

$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^3 \cdot k'$
—	0.00816	0.01184	—
40	0.00830	0.01170	0.13
100	0.00853	0.01147	0.09
240	0.00913	0.01087	0.10
1080	0.01092	0.00908	0.07
1440	0.01342	0.00658	0.10
1800	0.01405	0.00595	(0.03)
Mittel $10^3 \cdot k' = 0.10$,			

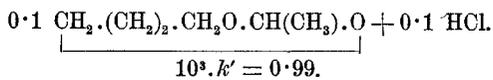
$$k_s = \frac{0.10 \cdot 10^{-3} \cdot 2.3}{1 \cdot 10^{-2}} = 0.023.$$

Versuch 24.



Ein Versuch mit der Azetalkonzentration 0.1 Mol pro l nach der Sulfitmethode ergab:

Versuch 25.



Es ist ersichtlich, daß bei dieser Azetalhydrolyse eine Verschiedenheit der Konzentration von 0.1 und 0.02 Mol pro l keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit ausübt und daß beide Bestimmungsmethoden, die Puffer-Bisulfit- wie auch die Sulfitmethode zu demselben Resultat führen, die A. SKRABALSCHE aber den Vorteil gewährt, auch mit geringen Substanzmengen Messungen ausführen zu können.

Als Geschwindigkeitskonstante der sauren Verseifung des **Butandiol(1,4)azetals** ergibt sich durch Mittelung $k_s = 0.022$.

Ergebnisse.

Eine Zusammenstellung der in dieser Arbeit gewonnenen Meßergebnisse der sauren Verseifung der untersuchten zyklischen

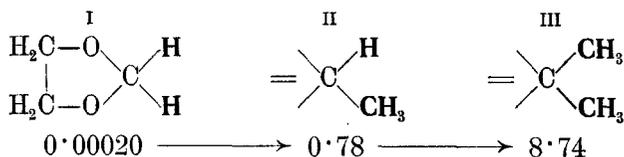
Azetale (durchgeführt in wässrigem Medium bei 25° C, bezogen auf $[H^+] = 1$ und die Minute als Zeiteinheit) liefert folgende Tabelle der Geschwindigkeitskonstanten:

Tabelle 9.

Alkohol	Formal	Azetal	Azetonal
Glykol	0·00020	0·78	8·74
Propandiol(1, 3)	0·000053	0·13	—
Butandiol(1, 4)	—	0·022	—
Propandiol(1, 2)	—	0·67	—
Pinakon	—	0·0415	—

Wie vorauszusehen war, liegen die Koeffizienten der einzelnen Azetale genügend weit auseinander, um die spezifischen Konstitutionseinflüsse auf die Beständigkeit der Körper deutlich klarzumachen.

Die Koeffizientenreihe der Glykolazetale bestätigt auch hier die Gesetzmäßigkeiten der sauren Ätherverseifung³², wonach die Geschwindigkeit der Hydrolyse mit der Karbierung der den Äthersauerstoff tragenden Kohlenstoffatome steigt:



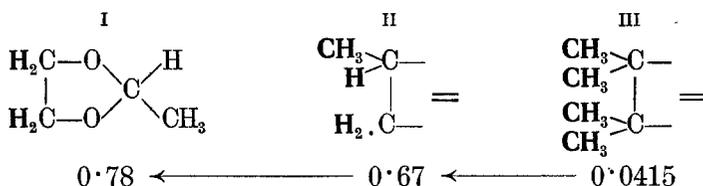
Demnach zeigt das Formal (I) mit 0·00020 die geringste Zerfallsgeschwindigkeit. Der Eintritt einer Methylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms in die Karbonylverbindung (Übergang des Formals in das Azetal II) erhöht die Geschwindigkeit von 0·00020 auf 0·78, also auf das etwa *4000fache*. Mit Ersatz auch des zweiten Wasserstoffatoms durch Methyl (Übergang des Azetals in das Azetonal III) steigt die Konstante von 0·78 auf 8·74, somithin nur mehr auf das etwa *11fache*. Daraus ist wieder zu ersehen, daß die Einführung des ersten Methyls bedeutend wirksamer ist als die des zweiten. In der Propandiol(1, 3)-Reihe erhöht das erste Methyl die Geschwindigkeit auf das etwa *2500fache* (von 0·000053 auf 0·13).

Die Einordnung dieser Verhältniszahlen in die diesbezüglichen Gesetzmäßigkeiten mögen später besprochen werden. Vorweggenommen sei,

³² Siehe auch: A. SKRABAL und K. H. MIRTL, Z. physikal. Chem. *111*, 1924, S. 104; A. SKRABAL und M. ZLATEWA, l. c.

daß die Konstante des Glykolazetonals von den bis nun beobachteten und vielfach bestätigten Gesetzmäßigkeiten abweicht; diesen zufolge wäre sie um etwa 2 Zehnerpotenzen größer zu erwarten.

Hatte die Einführung von Methylgruppen in die Karbonylverbindung die HG. der Azetale vergrößert, so ist aus folgender Aufstellung ersichtlich, daß die Karbierung der Alkoholkomponente die Zerfallsgeschwindigkeit der Körper herabsetzt:



Der Vergleich ist unbedingt zulässig, da sowohl das (I)-Glykol- wie auch das (II)-Propandiol(1, 2)- und das (III)-Pinakonazetal Fünfringe bilden, demnach eine wesentlich verschiedene Ringspannung nicht zur Wirkung kommt, und die Karbonylverbindung ja die gleiche ist (Azetaldehyd). Die Koeffizienten zeigen, daß die Einführung eines Methyls in die Alkoholkomponente die Geschwindigkeit unwesentlich vermindert (0.78—0.67, d. i. *um etwa 14%*), der Ersatz von vier Wasserstoffatomen durch Methyl (0.78—0.0415) die Geschwindigkeit auf etwa *1/20 der ursprünglichen* herabsetzt. Es ist wahrscheinlich, daß die Einführung jedes einzelnen Methyls in die Glykolkomponente die HG. um eine bestimmte Zahlengröße vermindert, deren Gesetzmäßigkeit aus diesen Daten noch nicht ersichtlich ist, wohl aber aus den entsprechenden Zwischenstufen hervorgehen würde. Das Pinakonazetal verkörpert das Azetal eines ditertiären Alkohols, der Einfluß der beiden tertiären C-Atome auf die Beständigkeit des Azetals ist nach dem vorher Gesagten ein augenfälliger³³. Es scheint somit die Karbierung der Alkoholkomponente bei Ringkörpern die oben angeführte Gesetzmäßigkeit gerade in entgegengesetztem Sinne zu befolgen³⁴.

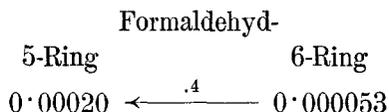
Die Frage, ob die einfachen aliphatischen Aldehyde, wie Form- und Azetaldehyd, bei der Bildung eines zyklischen Azetals den Fünf- oder Sechsring bevorzugen, ist dahingehend zu beantworten, daß jedenfalls der Fünfring der unbeständigste ist, der Sechsring beständiger als der Fünfring (erwiesen am Formal

³³ Vgl. R. DWORZAK und TH. M. LASCH, l. c., S. 62.

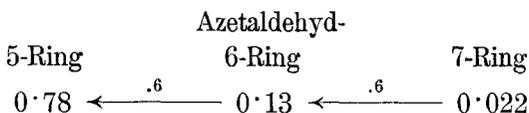
³⁴ Vgl. z. B. A. SKRABAL und H. H. EGER, Z. physikal. Chem. 122, 1926, S. 345.

und Azetal), aber auch noch der Siebenring beständiger als der Sechsring ist (erwiesen am Azetal). Es ist anzunehmen, daß die Bildungstendenz der entsprechenden Ringsysteme sich gleichsinnig, zum Siebenring aufsteigend, verhält³⁵.

Das *Formal* des Glykols — Fünfring — hydrolysiert ungefähr viermal so schnell als das Formal des Propandiols(1, 3) — Sechsring —, welches mit 0·000053 die geringste HG. dieser untersuchten Azetale aufweist:



Das *Azetal* des Glykols — Fünfring — hydrolysiert hingegen sechsmal so rasch als das Azetal des Propandiols(1, 3) — Sechsring —, dieses wieder sechsmal so rasch als das Azetal des Butandiols(1, 4) — Siebenring —. Der Beleg ist zahlenmäßig verblüffend genau wiederzugeben:



Die vorgenannten Azetale des Glykols, Propandiols(1, 3) und Butandiols(1, 4) sind einwandfrei miteinander vergleichbar. Ersteres besitzt in der Alkoholkomponente 2, das nächste 3 und das letzte 4 Methylengruppen zwischen den beiden Äthersauerstoffatomen und der mit der gleichen Aldehydkomponente gebildete 5-, 6- bzw. 7-Ring ist durch keinerlei sonstige Substituenten sterisch beeinflusst.

Diese Ergebnisse stehen einerseits im Einklang mit H. HILL und H. HIBBERT (l. c.), die feststellen³⁶, daß sich sechsgliedrige Azetalringe leichter bilden als 5-Ringe, andererseits im Gegensatz dazu, wonach die maximale Bildungstendenz für 6-Ringazetale herrschen soll, vorliegende Arbeit jedoch beweist, daß auch noch das 7-Ringazetal beständiger ist als das 6-Ringazetal. Wie weit sich diese Reihe fortsetzt, wann Stillstand oder eventuell Umkehr eintritt, muß das Experiment lehren.

³⁵ Vgl. hierzu Butandiol-(1, 4)-azetal und dortselbst R. DWORZAK und TH. M. LASCH.

³⁶ Auf ein Gemisch äquivalenter Mengen zweier α - und β -Glykole wird nur ein Mol Azetylen einwirken gelassen und das Ausbeuteverhältnis festgestellt.

Zur Beantwortung der Frage, ob und wieweit sich die zyklischen Azetale dieser Untersuchung dem Grundgesetz der Azetalhydrolyse ($k = k_0 \cdot p \cdot q$) unterwerfen, ist es vorerst übersichtlicher, ihre Einordnung in zwei Sätze³⁷, die sich zwangsläufig aus dem Grundgesetz ergeben, zu prüfen:

1. Vergleichen wir die Geschwindigkeitskoeffizienten zweier Azetale desselben Alkohols mit verschiedener Aldehyd-(Keton-)komponente, so stehen sie zueinander in einem nahezu konstanten, von der Alkoholkomponente unabhängigen Verhältnis.

Das heißt mit anderen Worten, daß z. B. die Azetale der verschiedenen Alkohole um den angenähert gleichen Betrag rascher hydrolysieren als deren Formale; oder die Azetonale wieder um einen nahezu konstanten Betrag rascher verseifen als die Azetale usw. — Stets soll das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten der Azetale zweier bestimmter Aldehydkomponenten für die verschiedenen Alkohole eine angenähert konstante Verhältniszahl ergeben.

Prüfen wir diesen Forderungssatz auf seine Anwendungsfähigkeit unter Hinzuziehung aller experimentellen Daten aus den Arbeiten von A. SKRABAL und Mitarbeitern (l. c.) sowie vorliegenden Meßergebnisse. Aus dem Verhältnis

$$\begin{array}{l} \text{Azetaldehyd : Formaldehyd} = \\ \text{Methylalk.} \quad \text{Äthylalk.} \quad \text{Propylalk.} \quad \text{Butylalk.} \quad \text{i-Butylalk.} \quad \text{Pentaerythrit} \\ \frac{17^{38}}{0\cdot00153} = \frac{60}{0\cdot013} = \frac{76^{38}}{0\cdot0144} = \frac{64\cdot4^{38}}{0\cdot0143} = \frac{59\cdot8^{38}}{0\cdot0199} = \frac{0\cdot0061}{0\cdot0000098} = \\ 11\cdot000 \quad \text{---} \quad 4\cdot600 \quad \text{---} \quad 5\cdot300 \quad \text{---} \quad 4\cdot500 \quad \text{---} \quad 3\cdot000 \quad \text{---} \quad 6\cdot200 \\ \text{Glykol} \quad \text{Propandiol(1,3)} \\ = \frac{0\cdot78}{0\cdot00020} = \frac{0\cdot13}{0\cdot000053} = K_1 = q_{\text{Azetaldehyd}} \\ 3\cdot800 \quad \text{---} \quad 2\cdot500 \end{array}$$

ersteht eine Verhältniszahl K_1 , die unabhängig von der Alkoholkomponente der Azetale, nach der Forderung des unter 1. genannten Grundgesetzes für die verschiedenen betrachteten Alkohole konstant sein soll. Da jedoch dieser Forderungssatz zweifellos nur ein Näherungssatz ist, die Koeffizienten außerdem mit mehr oder minder großen Meßfehlern behaftet sind, kann die Verhältniszahl K_1 als gute angesehen werden.

³⁷ Siehe A. SKRABAL und I. SWAWIUK, A. SKRABAL und M. ZLATEWA (l. c.).

³⁸ Geschwindigkeitskonstanten aus einer noch nicht veröffentlichten Arbeit von A. SKRABAL und M. BENDA:

Dimethylazetal	17,	Dibutylazetal	64·4,
Dipropylazetal	76,	Di-i-butylazetal	59·8.

Auch das *Glykol* und das *Propandiol(1, 3)* ordnet sich in die Reihe der übrigen Alkohole *gut ein*. Also wird das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Azetale des Glykols und des Propandiols(1, 3) zu ihren Formalen nach der allgemeinen Gesetzmäßigkeit geregelt.

Der Quotient $K_1 = \frac{\text{Azetaldehyd}}{\text{Formaldehyd}}$ besagt hiemit, daß die Azetale K_1 mal so rasch hydrolysieren, als die Formale; dieses K_1 ist zugleich der Wert für die individuelle Konstante q des Azetaldehyds und unabhängig von der Alkoholkomponente.

Als Mittelwert dieser q -Individuellen des *Azetaldehyds* ergäbe sich in Abrundung = 5.000, an Stelle des in der „ p - q -Tabelle“³⁹ genannten Wertes 6.400, der nur aus dem Pentaerythrit berechnet war. Wie daraus ersichtlich ist, wird durch die große Anzahl der weiters untersuchten Azetale der Wert 6.400 für Azetaldehyd nicht wesentlich verändert; von einer Korrektur dieses wie auch der anderen Werte soll vorläufig noch Abstand genommen werden.

Aus der Proportion

$$\begin{array}{l} \text{Azeton : Formaldehyd} = \\ \text{Methylalk.} \quad \text{Äthylalk.} \quad \text{Pentaerythrit} \quad \text{Glykol} \\ \frac{37.000}{0.00153} = \frac{135.000}{0.013} = \frac{10.3}{0.00000098} = \frac{8.74}{0.00020} = K_2 = q_{\text{Azeton}} \\ 24,200.000 \quad - \quad 12,200.000 \quad - \quad 10,510.000 \quad - \quad (44.000) \end{array}$$

ergibt sich die q -Konstante des Azetons.

Die Azetonale hydrolysieren K_2 mal rascher als die Formale. Die Stellenwertkonstanz der drei ersten Zahlen ist eine gute, obwohl der Zahlenwert als solcher ziemlich differiert.

Für die q -Individuelle des *Azetons* ergäbe sich durch Mittelung 15,600.000 gegen den in der „ p - q -Tabelle“ angeführten Wert von 10,410.000 der ebenfalls aus dem Pentaerythrit berechnet war.

Aus der letztgenannten Proportion ist aber auch ersichtlich, daß das *Glykolazetonale* dem Forderungssatz der Azetalhydrolyse *keine Folge leistet*. Der daraus berechnete q -Wert fällt auf etwa den 400sten Teil ab.

Auch aus der folgenden Proportion

$$\begin{array}{l} \text{Azeton : Azetaldehyd} = \\ \text{Methylalk.} \quad \text{Äthylalk.} \quad \text{Pentaerythrit} \quad \text{Glykol} \\ \frac{37.000}{17} = \frac{135.000}{60} = \frac{10.3}{0.0061} = \frac{8.74}{0.78} = K_3 \\ 2.200 \quad - \quad 2.300 \quad - \quad 1.700 \quad - \quad (11) \end{array}$$

³⁹ Siehe Z. physikal. Chem. 122, 1926, S. 366.

ist ebenfalls ersichtlich, daß das Verhältnis des Glykolazetonals zu seinem Azetal *nicht* nach der allgemeinen Gesetzmäßigkeit wiedergegeben wird. Die „Konstanz“ der drei ersten Zahlen ist eine ausgezeichnete zu nennen; der Glykolwert fällt wieder um zwei Zehnerpotenzen ab.

2. Nach dem zweiten Forderungssatz der Azetalhydrolyse stehen die Geschwindigkeiten zweier Azetale desselben Aldehyds (Ketons) mit verschiedener Alkoholkomponente zueinander in einem nahezu konstanten, von der Aldehyd(Keton)komponente unabhängigen Verhältnis.

Mit anderen Worten ist damit gesagt, daß z. B. die Azetale des Äthylalkohols um den angenähert gleichen Betrag rascher hydrolysieren als die des Methylalkohols; oder die Azetale des Pentaerythrits wieder um einen nahezu konstanten Betrag rascher verseifen als die des Äthylalkohols usw.

Inwieweit dieses Verhältnis ein konstantes ist, möge in den folgenden Proportionen der Geschwindigkeitskoeffizienten untersucht und auch die Ringazetale dieser Betrachtung unterzogen werden.

So gilt z. B. für das Verhältnis

Äthylalkohol : Methylalkohol =

Formale Azetale Azetonale Butyrale

$$\frac{0.013}{0.00153} = \frac{60}{17} = \frac{135.000}{37.000} = \frac{92^{40}}{24 \cdot 8^{40}} = K_I = p_{\text{Äthylalkohol}}$$

$$8.5 \text{ ————— } 3.5 \text{ — } 3.6 \text{ ————— } 3.7$$

Die Konstanz der drei letzten Zahlen ist eine ideale, die erste Verhältniszahl ist davon abweichend etwa doppelt so groß, stimmt aber in der Größenordnung überein. Der Quotient $K_I = \frac{\text{Äthylalkohol}}{\text{Methylalkohol}}$ besagt also, daß die Azetale des Äthylalkohols K_I mal so rasch hydrolysieren als die des Methylalkohols; dieses K_I ist zugleich der Wert für die *individuelle Konstante des Äthylalkohols*. Als Mittel ergäbe sich mit Einbeziehung von 8.5 ein $p = 4.8$ gegen den in der „*p-q*-Tabelle“ (s. F. N. 39) angeschriebenen Wert von 7.3.

Der Vollständigkeit halber seien an dieser Stelle auch noch Proportionen, die sich zwar nicht auf die nun untersuchten zyklischen Azetale beziehen, angeführt, um daraus die Befolgung oder Nichtbefolgung der diskutierten Gesetzmäßigkeit deutlicher zu ersehen:

⁴⁰ Konstante aus der l. c. angeführten Arbeit:

Dimethylbutyral 24.8,
Diäthylbutyral 92.

Pentaerythrit : Methylalkohol =

Formale	Azetale	Azetonale	
$\frac{0.00000098}{0.00153}$	$= \frac{0.0061}{17}$	$= \frac{10.3}{37.000}$	$= K_{II} = p_{\text{Pentaerythrit}}$
0.00064	——— 0.00036	——— 0.00028	

ergibt die *p*-Konstante des Pentaerythrits als Mittel zu 0.00043 (gegen 0.00073 d. Tb.).

Aus Pentaerythrit : Äthylalkohol =

Formale	Azetale	Azetonale	
$\frac{0.00000098}{0.013}$	$= \frac{0.0061}{60}$	$= \frac{10.3}{135.000}$	$= K_{III}$
0.000075	——— 0.0001	——— 0.000099	

ist sehr gute Übereinstimmung ersichtlich.

Ziehen wir nun aber auch das Glykol und das Propandiol(1, 3) in die von der Aldehyd-(Keton-)Komponente unabhängigen Proportionen heran:

Aus Glykol : Methylalkohol =

Formale	Azetale	Azetonale	
$\frac{0.00020}{0.00153}$	$= \frac{0.78}{17}$	$= \frac{8.74}{37.000}$	$= K_{IV} = p_{\text{Glykol}}$
0.13	——— 0.05	——— (0.00024)	

oder Glykol : Äthylalkohol =

Formale	Azetale	Azetonale	
$\frac{0.00020}{0.013}$	$= \frac{0.78}{60}$	$= \frac{8.74}{135.000}$	$= K_V$
0.016	——— 0.013	——— (0.000065)	

und schließlich

Glykol : Pentaerythrit =

Formale	Azetale	Azetonale	
$\frac{0.00020}{0.00000098}$	$= \frac{0.78}{0.0061}$	$= \frac{8.74}{10.3}$	$= K_{VI}$
207	——— 128	——— (0.85)	

ergibt sich, daß sich das Glykol mit seinem Formal und Azetal gut in die Gesetzmäßigkeit einreicht (insbesondere K_V ergibt eine ideale „Konstanz“), daß jedoch das Azetonal im Vergleich mit anderen Azetonalen stets um zwei bis drei Zehnerpotenzen abfällt.

K_{IV} ist zugleich die *p*-Individuelle für Glykol. Eine Mittelung aus den beiden ersten Zahlen ergibt etwa 0.1.

Für das Propandiol(1, 3) können wir folgende Proportionen zur Betrachtung heranziehen:

Propandiol(1,3) : Methylalkohol =

$$\frac{\text{Formale } 0\cdot000053}{0\cdot00153} = \frac{\text{Azetale } 0\cdot13}{17} = K_{\text{VII}} = p_{\text{Propandiol}(1,3)},$$

$$0\cdot035 \text{ ————— } 0\cdot0076$$

Propandiol(1,3) : Äthylalkohol =

$$\frac{\text{Formale } 0\cdot000053}{0\cdot013} = \frac{\text{Azetale } 0\cdot13}{60} = K_{\text{VIII}},$$

$$0\cdot0041 \text{ ————— } 0\cdot0053$$

Propandiol(1,3) : Pentaerythrit =

$$\frac{\text{Formale } 0\cdot000053}{0\cdot0000098} = \frac{\text{Azetale } 0\cdot13}{0\cdot0061} = K_{\text{IX}}$$

$$54 \text{ ————— } 21$$

und Propandiol(1,3) : Glykol =

$$\frac{\text{Formale } 0\cdot000053}{0\cdot00020} = \frac{\text{Azetale } 0\cdot13}{0\cdot78} = K_{\text{X}}$$

$$0\cdot26 \text{ ————— } 0\cdot17$$

Die beiden ersten Proportionen, die das Propandiol(1,3) mit den einfachsten einwertigen Alkoholen zum Vergleich bringen und die beiden letzteren, die dazu Diöle (die HG.-Konstanten der Pentaerythritazetale beziehen sich auf zwei Äthersauerstoffe) heranziehen, genügen, um zu ersehen, daß auch das Propandiol(1,3) ebenso wie das Glykol mit seinem Formal und Azetal den Forderungssatz der Azetalhydrolyse befolgt.

Aus den K_{VII} -Werten ermittelt sich die *p-Konstante des Propandiols(1,3)* zu etwa 0·02.

Das Propandiol(1,2), Butandiol(1,4) und Pinakon entziehen sich vorläufig der Anstellung dieser Betrachtung, da nur die Azetalkoeffizienten zur Verfügung stehen; das weitere Studium auch der Formale und Azetonale ist von entscheidender Bedeutung und dürfte wohl die Erklärung für das ausfällige Verhalten des Glykolazetonals geben.

Wohl ergibt sich aus dem „*p-q-Gesetz*“ die Möglichkeit, die individuellen Größen der einzelnen Diöle zu berechnen, die jedoch nur bei Kombination der Alkohole mit einfachen Aldehyden, wie Form- und Azetaldehyd, nicht aber mit Azeton ihre Gültigkeit haben. In die Formel $k = 2 \cdot k_0 \cdot p \cdot q$ ist für k die jeweilige HG.-Konstante des entsprechenden Azetals, für $2 \cdot k_0 = 0\cdot00153$, die auf zwei Äthersauerstoffatome bezogene Konstante des Dimethyl-

formals, und schließlich für q die aus der oben angestellten Aufstellung (unter 1./1) neu ermittelte Individuelle für Azetaldehyd = 5000 einzusetzen, wonach sich vorläufig folgende „ p -Werte“ ergeben:

Tabelle 10.

Glykol	0·1
Propandiol(1, 2)	0·09
Propandiol(1, 3)	0·02
Pinakon	0·005
Butandiol(1, 4)	0·003

Auf die Reihe der „ p -Individuellen“ für die *unverzweigten Diole* sei besonders verwiesen:

Ringsystem	OH-Entfernung	p -Wert
5-Ring	(1, 2)	0·1
6- „	(1, 3)	0·02
7- „	(1, 4)	0·003

Diese Zahlenreihe gibt Aufschluß über die relative Größe — eine absolute kann sich ja wohl kaum ergeben — der im 5-, 6- und 7-Ring der Azetale (einfache Aldehyde als Karbonylverbindung vorausgesetzt) herrschenden *Ringspannung*, die sich wie 1 : 0·2 : 0·003 verhält.

Anhangweise sei bekanntgegeben, daß auch am Glycerin-(misch)formal und -(misch)azetal Geschwindigkeitsmessungen vorgenommen wurden; um zur Klärung der „Glycerinfrage“ beitragen zu können, müssen jedoch vorerst die reinen (1, 2)- und (1, 3)-Körper, die nach J. D. van Roon⁴¹ über die Benzoyl ester erhältlich sind, untersucht werden.

Zusammenfassung.

Die an den untersuchten Ringazetalen durchgeführten Hydrolysegeschwindigkeitsmessungen (s. Zusammenstellung der Koeffizienten, Tabelle 9) ergaben folgende Zusammenhänge zwischen Konstitution und Beständigkeit der Körper:

1. Ersatz von Wasserstoff durch Methyl
 - a) in der Karbonylverbindung erhöht,
 - b) in der Alkoholkomponente erniedrigt die Hydrolysegeschwindigkeit der Azetale.
2. Die Beständigkeit des Fünfringes ist am geringsten, sie

⁴¹ Rec. trav. chim. 48, 1929, S. 173.

nimmt über den Sechsring (bewiesen am Formal und Azetal) zum Siebenring (bewiesen am Azetal) zu.

3. Die Zunahme der Beständigkeit vom Fünf- zum Sechs- und Siebenringazetal ist stetig, der Faktor konstant 6.

4. Die Bildungstendenz besitzt also im Siebenringazetal ein Maximum.

5. Die im Fünf-, Sechs- und Siebenring herrschende Spannung verhält sich wie $1 : 0.2 : 0.03$.

Dem Grundgesetz der Azetalhydrolyse gegenüber zeigen die Formale und Azetale gute Befolgung, das untersuchte Azetonal (wie anscheinend allgemein die Azetonale) Nichtbefolgung. Die nach dem „*p-q*-Gesetz“ ermittelten *p*-Individuellen der Alkohole (s. Tab. 10) sind recht übersichtliche Zahlengrößen.

Herrn Professor Dr. Anton SKRABAL sage ich für die Überlassung der Bearbeitung dieses Stoffes aus seinem Forschungsgebiet, für die jederzeit hilfsfreudigst erteilten Anleitungen und Ratschläge sowie für die erdenklich weitestgehende Unterstützung meinen besten Dank.
