

Über die Verseifungsgeschwindigkeit der beiden Krotonsäuremethylester

Reaktionsgeschwindigkeit und Konfiguration

Von

ANTON SKRABAL

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

WALTHER STOCKMAIR

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1933)

Zwischen der Verseifungsgeschwindigkeit der Ester und ihrer Konstitution bestehen zweifellos Zusammenhänge¹. Obwohl letztere bisher noch in keine mathematischen Formeln gebracht werden konnten, reicht das vorliegende experimentelle Material aus, um aus der Konstitution auf die Geschwindigkeit oder umgekehrt — bei unbekannter Struktur — aus der Geschwindigkeit auf die Konstitution zu schließen. Von diesen Zusammenhängen führt ein weiterer Schritt zu den *Zusammenhängen zwischen Geschwindigkeit und Konfiguration*. Im folgenden wird der Versuch gemacht werden, aus der Verseifungsgeschwindigkeit der stereoisomeren *Krotonsäuremethylester* auf deren Konfiguration zu schließen.

Die beiden Ester wurden nach den Angaben von A. PONGRATZ² hergestellt. Der aus der kristallisierten Krotonsäure gewonnene, zwischen 118·8° und 119·3° überdestillierende Ester soll als α -Methylester, der über das Silbersalz der flüssigen Isokrotonsäure dargestellte und zwischen 106·2° und 108·2° übergehende Ester soll als β -Methylester bezeichnet werden.

Die Messungen wurden in wässriger Lösung angestellt. Die

¹ Vgl. u. a. A. SKRABAL und A. M. HUGETZ, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 17, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 135, 1926, S. 17; A. SKRABAL und M. ZLATEWA, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 39, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 135, 1926, S. 39; A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 33, 1927, S. 322. Ferner die ausgezeichnete Zusammenfassung bei H. OLSSON, Die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit der Ester von der Konstitution, Lund 1927.

² A. DADIEU, A. PONGRATZ und K. W. F. KOHLRAUSCH, Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIa) 140, 1931, S. 353.

auf $[H] = 1$ bezogene Konstante der sauren Verseifung wird mit k_s , die Konstante der alkalischen Verseifung mit k_a bezeichnet werden. Diese Bezeichnungsweisen haben sich bereits eingebürgert, ebenso wie die *Minute* als Zeiteinheit. Bezüglich der Berechnung sei auf A. SKRABAL und A. M. HUGETZ (loc. cit.) verwiesen.

Die Zusammensetzung des sauren Reaktionsgemisches war:



angegeben in Molen je Liter. Die Analysenproben wurden zur Vermeidung der Esterverflüchtigung — in Ansehung der langen Reaktionsdauer und der höheren Temperatur in zwei Messungen — in Röhren eingeschmolzen. In der Tabelle steht in der ersten Horizontalreihe die Zeitdifferenz ($t_2 - t_1$), in der zweiten die laufende Esterkonzentration $10^2 (a - x)$, in der dritten die mit gemeinen Logarithmen berechnete Konstante $10^5 k'$. Am Ende der Reihen steht der Ester (α oder β), die Celsius-temperatur (25° oder 45°) und der Mittelwert der Konstanten.

Tabelle.

—	8640	8640	8640	10080	10080	10080	10080	α	
9.922	8.908	8.030	7.274	6.500	5.802	5.208	4.664	25	
—	0.541	0.522	0.498	0.485	0.490	0.464	0.476	0.479	
—	1050	1800	3780	1980	2820	1510		α	
9.788	8.928	7.560	5.332	4.420	3.428	3.008	45		
—	3.80	4.02	4.01	4.12	3.91	3.76	3.94		
—	5730	5760	6720	7200	11520	11520	11490	β	
9.708	9.220	8.716	8.172	7.616	6.780	6.100	5.534	25	
—	0.393	0.424	0.417	0.425	0.438	0.399	0.368	0.409	
—	1260	2940	3815	2900	2940	4280	4320	5760	β
9.844	8.996	7.364	5.704	4.634	3.828	2.908	2.252	1.528	45
—	3.10	2.96	2.91	3.11	2.82	2.79	2.57	2.93	2.90

Messungen mit der Katalysatorsäurekonzentration 0.05 ergaben halb so große Konstanten, womit gezeigt war, daß die gemessene Reaktion eine saure Verseifung ist.

Die *alkalische Verseifung* wurde bei 25° teils mit überschüssiger, teils mit der äquivalenten Menge Natronlauge durchgeführt. Zur Analyse wurden die Proben mit HCl fixiert und der Überschuß an HCl zurückgemessen. In der Tabelle stehen in den Horizontalreihen die Zeitdifferenzen ($t_2 - t_1$), die laufende Esterkonzentration $10^2 (a - x)$ und die Verseifungskonstante k_a . In der letzten Vertikalreihe stehen der Ester, die Differenz $10^2 (b - a)$, wo b die Anfangskonzentration der Lauge bedeutet, und das Mittel von k_a .

Tabelle.

—	3	4	6	10	16	25	α
2·321	2·061	1·801	1·494	1·152	0·825	0·549	0·500
—	1·47	1·56	1·34	1·43	1·43	1·38	1·44
—	3	4	6	12	20	40	β
2·375	2·192	1·980	1·748	1·408	1·055	0·661	0·515
—	0·970	0·970	0·881	0·867	0·832	0·867	0·898
—	3	4	6	10	16	30	α
1·894	1·741	1·578	1·380	1·147	0·904	0·653	0
—	1·55	1·48	1·51	1·48	1·46	1·42	1·48
—	4	6	10	20	40	60	β
1·933	1·794	1·633	1·428	1·154	0·852	0·622	0
—	1·00	0·92	0·87	0·83	0·80	0·80	0·855

Die Konstanten zeigen einen fallenden Gang angedeutet. Möglicherweise waren die Ester nicht ganz rein, sondern durch die Stereoisomeren etwas verunreinigt. Im letzteren Falle würde der rascher verseifende Ester vorwiegend zu Beginn der Reaktion verseifen und derart zu einem Gang der Konstanten führen.

Das Ergebnis unserer Messungen zeigt die Zusammenstellung:

	k_s (25°)	k_s (45°)	k_a (25°)
α CH ₃ CH : CHCOOCH ₃	0·000114	0·000907	1·46
β CH ₃ CH : CHCOOCH ₃	0·0000942	0·000668	0·877

Der β -Ester verseift somit sowohl sauer als auch alkalisch merklich langsamer als der α -Ester. Die Temperaturabhängigkeit von k_s ist die normale, wie sie bei vielen anderen Estern gefunden wurde, eher etwas größer, entsprechend der Langsamkeit der sauren Hydrolyse der Krotonsäureester.

Die beiden Krotonsäuremethylester wurden bereits von F. BÜRKI³ bei 40° sauer verseift. Die Siedepunkte K seiner Präparate und die von ihm gefundenen Geschwindigkeitskonstanten in unseren Einheiten finden sich in der folgenden Übersicht den von uns beobachteten Werten gegenübergestellt, wobei der Wert von k_s für 40° aus den Werten für 25 und 45° interpoliert wurden.

	K (B.)	k_s (B.)	K	k_s (S. und S.)
α CH ₃ CH : CHCOOCH ₃	128°	0·00102	119	0·000540
β CH ₃ CH : CHCOOCH ₃	119°	0·00453	107	0·000409

Nach BÜRKI soll also der β -Ester rascher verseifen als der α -Ester, während wir das Umgekehrte finden. Aber nicht nur die relativen Werte sind bei BÜRKI anders als bei uns, sondern auch die absoluten, indem beide Geschwindigkeitskonstanten von BÜRKI wesentlich größer sind als die von uns beobachteten. Ähnlich steht es hinsichtlich der Siedepunkte der Ester. F. BÜRKI bemerkt, daß er die von ihm untersuchten Ester einer Sammlung

³ F. BÜRKI, Helv. chim. Acta 1, 1918, S. 231.

entnommen hat, erwähnt aber nicht, ob er die Präparate auf Identität und Reinheit geprüft hat. Augenscheinlich ist das nicht geschehen, so daß wir den Meßergebnissen von BÜRKI kein Gewicht zuzulegen vermögen⁴.

Den aus der kristallisierten Krotonsäure hergestellten Äthylester haben THOMAS WILLIAMS und J. J. SUDBOROUGH⁵ sauer und alkalisch bei 20° verseift. Ihre Meßergebnisse an diesem und anderen Estern sowie die Dissoziationskonstanten δ der den Estern zugrunde liegenden Karbonsäuren sind:

	$10^3 k_s$	k_a	$10^5 \delta$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	4·57	5·44	1·34
$\text{CH}_2 : \text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	0·160	5·78	5·6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	2·52	3·213	1·49
$\alpha \text{ CH}_3\text{CH} : \text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	0·0863	0·842	2·2
$\beta \text{ CH}_3\text{CH} : \text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	—	—	4·2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	(0·771)	(0·964)	2·3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	(0·0258)	(0·255)	3·5

Die geklammerten Werte beziehen sich auf wässrigen Alkohol (1 : 1), die übrigen auf Wasser als Medium.

Extrapolieren wir unsere für den α -Krotonsäuremethylester gefundenen Werte auf 20°, so bekommen wir $k_s = 0\cdot0000679$ und unter Benutzung von $Q_{10} = 2$, welcher abgerundeter Wert für die alkalische Esterverseifung nach zahlreich vorliegenden Messungen zutrifft, $k_a = 1\cdot03$. Nachdem die Methylester und Äthylester sich nicht wesentlich unterschiedlich verhalten, die Methylester alkalisch in der Regel etwas rascher verseifen als die Äthylester, so stehen unsere Messungen mit denen von WILLIAMS und SUDBOROUGH im Einklang.

Die Daten der letzteren Forscher zeigen, daß die Ester der α - β -ungesättigten Säuren sauer und alkalisch langsamer verseifen als ihre gesättigten Analoga. Nur der Akrylsäureester verseift *alkalisch* etwas rascher als der Propionsäureester, weil die Akrylsäure *wesentlich* stärker sauer ist als die Propionsäure. Dagegen reicht die Zunahme der Säurestärke Buttersäure \rightarrow Krotonsäure und β -Phenylpropionsäure \rightarrow Zimtsäure nicht aus, um das k_a des ungesättigten Esters größer zu machen als das des gesättigten. *Sauer* verseifen die Ester der gesättigten Säuren alle rund 30mal so rasch als die Ester der α - β -ungesättigten Säuren.

⁴ Siehe auch A. SKRABAL und E. SINGER, Monatsh. Chem. 41, 1920, S. 342, Fußnote, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 129, 1920, S. 342, Fußnote.

⁵ TH. WILLIAMS und J. J. SUDBOROUGH, Journ. Chem. Soc. London 101, 1912, S. 412; vgl. auch E. R. THOMAS und J. J. SUDBOROUGH, Journ. Chem. Soc. London 101, 1912, S. 317.

Von besonderem Interesse ist der Übergang vom Akrylsäureester zum Krotonsäureester. Durch die Methylsubstitution am β -Kohlenstoff des Akrylsäureesters wird sowohl die saure als auch namentlich die alkalische Verseifung stark verzögert. Je *räumlich näher* das Methyl der Karboxylgruppe liegt, um so *stärker* muß sich die verzögernde Wirkung der Methylgruppe geltend machen. Weil nach unseren Messungen der β -Krotonsäuremethylester sauer und alkalisch langsamer verseift als der α -Methylester, unbeschadet des Umstandes, daß die β -Krotonsäure stärker sauer ist als die α -Krotonsäure, so muß im β -Methylester die verzögernde Methylgruppe der veresterten Karboxylgruppe räumlich näher liegen als im α -Methylester. Wir kommen daher auf Grund der Verseifungsgeschwindigkeiten des Akrylsäureesters und der stereoisomeren Krotonsäuremethylester zu dem *Ergebnis*, daß dem α -Ester die *Transkonfiguration* und dem β -Ester die *Ziskonfiguration* zukommt.

Die physikalischen Daten, Schmelzpunkt F und Siedepunkt K der *freien Krotonsäuren* sind die folgenden:

	F	K	$10^3 \delta$
α CH ₃ CH : CHCOOH	72	181	2·2
β CH ₃ CH : CHCOOH	15	169	4·2

Aus dem Tatbestande, wonach $\gamma\gamma\gamma$ -Trichlorkrotonsäure einerseits zu α -Krotonsäure reduziert werden kann, andererseits zu *Fumarsäure* verseift wird, und zwar unter Bedingungen, unter welchen eine Umwandlung Maleinsäure \rightarrow Fumarsäure *nicht* zu beobachten ist, schließen K. VON AUWERS und H. WISSEBACH⁶ auf die *Transkonfiguration* der α -Krotonsäure. Nach R. KUHN und F. EBEL⁷ ist dieser Tatbestand noch nicht beweisend, weil eine „sekundäre Umwandlung erster Art“ denkbar ist, worunter sie eine solche verstehen, bei der eine *instabile*, während der Reaktion auftretende Molekülgattung eine Umlagerung erleidet, welche unter denselben äußeren Bedingungen am *fertigen* Molekül *nicht* stattfindet. Nach dieser Feststellung, die KUHN und EBEL durch Beispiele belegen, lassen sich *zwingende* Konfigurationsnachweise auf chemischem Wege, d. h. aus der Natur der *Reaktionsprodukte*, überhaupt *nicht* erbringen. Die Konfiguration eines Stoffes soll somit aus den chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses

⁶ K. VON AUWERS und H. WISSEBACH, Ber. D. ch. G. 56, 1923, S. 715 und 731.

⁷ R. KUHN und F. EBEL, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 919.

Stoffes *selbst* abgeleitet werden. Solche Eigenschaften sind Gleichgewichtskonstante, Geschwindigkeitskonstante, Schmelzpunkt, Dichte, Molekularrefraktion, Verbrennungswärme, Ultraviolettabsorption, Dipolmoment, Röntgeninterferenz usw. Nach dem Ausfall der in dieser Richtung liegenden Untersuchungen scheint in der Tat für die α -Krotonsäure die Transkonfiguration und für die β -Krotonsäure die Ziskonfiguration sicherzustehen⁸.

Aus der *chemischen Eigenschaft der Reaktionsgeschwindigkeit* der Esterverseifung gelangten wir zu dem Schlusse, daß der α -Ester Transkonfiguration und der β -Ester Ziskonfiguration besitzt. Im Zusammenhalt mit der eben dargelegten Konfiguration der Krotonsäuren würde hieraus hervorgehen, daß bei der geübten Veresterungsmethode der beiden Krotonsäuren ein Konfigurationswechsel *nicht* statthat. Umgekehrt folgt unter der berechtigten Voraussetzung, daß bei den angewandten milden Veresterungsmethoden die Konfiguration erhalten bleibt, aus den Verseifungsgeschwindigkeiten der Ester auch die Konfiguration der beiden Krotonsäuren.

Konfigurative Unterschiede bestehen nun nicht nur bei den Äthylenderivaten und den Stoffen mit asymmetrischem Molekülbau, sondern infolge der „freien Drehbarkeit“ bei den *Kohlenstoffverbindungen im allgemeinen*. Sie treten am deutlichsten bei den Reaktionsgeschwindigkeiten *normalhomologer Reihen* in Erscheinung. Ordnet man die *Ester* mit der Kette $(\text{CH}_2)_n$ nach den Werten $n = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$ in eine *Reihe*, so bestehen hinsichtlich der Verseifungsgeschwindigkeiten *drei* Möglichkeiten:

1. Die Geschwindigkeitskonstanten zeigen die „*Sägezahnerscheinung*“, ihre Werte fallen und steigen von Glied zu Glied und nähern sich alternierend einem Grenzwerte.
2. Die Konstantenreihe weist *Maxima* und *Minima* auf.
3. Die Konstanten nähern sich dem Grenzwerte *monoton* ansteigend oder *monoton* fallend.

⁸ Siehe u. a. A. LANGSETH, Z. physikal. Chem. 118, 1925, S. 49; P. BRUYLANTS und A. CASTILLE, Bull. soc. chim. Belg. 34, 1925, S. 261; J. ERRERA und V. HENRI, Compt. rend. 181, 1925, S. 548; J. ERRERA und M. LEPINGLE, Bull. Acad. Belg. [5] 11, 1925, S. 150; J. ERRERA, Journ. de Phys. et le Radium [6] 6, 1925, S. 390 und [6] 7, 1926, S. 215; Compt. rend. 182, 1926, S. 1623; Bull. Acad. Belg. [5] 11, 1925, S. 154; Physikal. Ztschr. 27, 1926, S. 764; ferner W. SCHLENK und E. BERGMANN, Lehrb. organ. Chem. (Leipzig und Wien 1932), I, S. 45; G. WITTIG, Stereochemie (Leipzig 1930), S. 115 ff.; St. GOLDSCHMIDT, Stereochemie (Leipzig 1933), S. 111, und F. EBEL in K. FREUDENBERG, Stereochemie (Leipzig und Wien 1932), S. 641.

In allen drei Fällen gilt, daß die Unterschiede in den Geschwindigkeiten von Glied zu Glied zu Anfang der Reihe am größten sind.

Die folgenden Reihen sind einer Arbeit von M. H. PALOMAA und ARVO JUVALA⁹ entnommen und umfassen die Ester:

A	$\text{HCOO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$
B	$\text{HCOO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}:\text{CH}_2$
C	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$
D	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}:\text{CH}$
E	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OCH}_3$
F	$\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{COOCH}_3$
G	$\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{COOC}_2\text{H}_5$

n	0	1	2	3
A k_s (25)	0·145	0·187	0·195	0·187
B k_s (25)	—	0·149	0·151	0·133
C k_s (25)	0·00680	0·00658	0·00680	0·00660
D k_s (25)	0·00813	0·00473	0·00553	0·00331
E k_s (25)	0·143	0·00483	0·00574	—
F k_s (25)	0·145	0·00680	0·00724	0·00444
C k_a (25)	10·8	6·46	5·91	5·47
D k_a (25)	620·0	12·76	8·09	4·40
E k_a (25)	31·1	12·4	7·0	—
G k_a (0)	330·0	1·2	1·1	0·68

Die Konstanten der Reihe $G k_a$ bei 0° sind bis auf den Ameisensäureester¹⁰ einer Arbeit von E. W. DEAN¹¹ entnommen.

Was die saure Verseifung anlangt, so zeigen die Azetate C und D und die Fettsäureester F die *Sägezahnregel*, die Formiate A und B ein *Maximum* für $n = 2$, die Azetate E der Ätheralkohole wahrscheinlich¹² ein *Minimum* für $n = 1$. Die Konstanten der *alkalischen* Verseifung sind *monoton fallend*.

R	0	1	2	3	4
CH_3 $10^3 k_s$ (25)	—	3·73	3·68	3·57	3·34
C_2H_5 $10^3 k_s$ (25)	7·16	3·93	3·61	3·57	—
CH_3 k_a (15)	—	55·0	50·5	52·3	51·7
C_2H_5 k_a (15)	29·0	33·8	26·6	31·2	—

⁹ M. H. PALOMAA und A. JUVALA, Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 1770.

¹⁰ A. SKRABAL und A. SPEEK, Monatsh. Chem. 38, 1917, S. 191, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 126, 1917, S. 191.

¹¹ E. W. DEAN, Amer. Journ. Science 37, 1914, S. 331.

¹² Weil nur drei Glieder vorliegen, wäre auch die Sägezahnerscheinung möglich.

Für die Ätherester $H(CH_2)_nOCH_2COOR$ hat M. H. PALOMAA¹³ gefunden (Tabelle auf der vorhergehenden Seite):

Die Konstanten der *sauren* Verseifung fallen *monoton*, die der *alkalischen* zeigen die *Sägezähnerscheinung*.

Von M. H. PALOMAA stammt auch der Großteil der Reihe der Ätherester $CH_3O(CH_2)_nCOOCH_3$:

n	0	1	2	3	4
$10^3 k_s$ (25)	0	3·73	1·47	3·39	3·92
k_a (15)	3·5	55·0	5·05	4·61	3·85

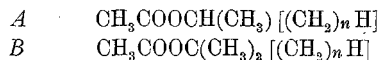
Für $n = 0$ resultiert der Kohlensäureester¹⁴ $CO(OCH_3)_2$. Er verseift sauer unmeßbar *langsam*. Die Konstante der alkalischen Verseifung ist von 25° auf 15° extrapoliert.

Beide Reihen zeigen für $n = 1$ ein *Maximum*, die Reihe k_s überdies ein *Minimum* für $n = 2$.

Die Ketokarbonsäureester¹⁵ $CH_3CO(CH_2)_nCOOC_2H_5$ zeigen bei der *sauren* Verseifung ein Minimum oder die *Sägezähnerscheinung*, bei der *alkalischen* Monotonie:

n	0	1	2
$10^3 k_s$ (25)	8·16	0·989	1·56
k_a (25)	$1·1 \cdot 10^5$	28·6	7·7

Für die Essigsäureester sekundärer und tertiärer Alkohole:



folgen nach Messungen von H. OLSSON¹⁶ die Reihen:

n	0	1	2	3
$A \ 10^3 k_s$ (25)	6·58	3·60	—	—
$B \ 10^3 k_s$ (25)	3·60	7·40	—	28·3
$A \ k_a$ (20)	5·08	1·26	0·817	—
$B \ k_a$ (20)	1·26	0·0810	0·0372	0·0348

Die Konstanten der alkalischen Verseifung *fallen* monoton, ebenso das k_s der Reihe A . Dagegen sind die k_s der Ester B

¹³ M. H. PALOMAA, Ann. Acad. Scient. Fennicae, Serie A, Tom. 4, Nr. 2, 1913 und Tom. 5, Nr. 4, 1914.

¹⁴ A. SKRABAL, Monatsh. Chem. 38, 1917, S. 305, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 126, 1917, S. 305; A. SKRABAL und MILKA BALTAWSCHIEWA, Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 95, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 95.

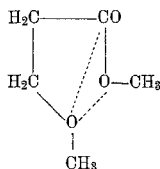
¹⁵ A. SKRABAL, F. PFAFF und H. AIROLDI, Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 141, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 141; A. SKRABAL und A. ZAHORKA, Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 559, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 134, 1925, S. 559.

¹⁶ H. OLSSON, Hydrolysegeschwindigkeit, Lund 1927.

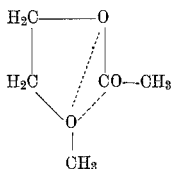
monoton *ansteigend*. Diese Ester verhalten sich hinsichtlich der sauren Verseifung „ätherartig“¹⁷.

Diese Beispiele mögen genügen. Es sei nur noch bemerkt, daß die gleichen Erscheinungen nicht nur bei der *Esterverseifung*, sondern auch bei vielen *anderen Reaktionen* der homologen Reihen beobachtet werden konnten.

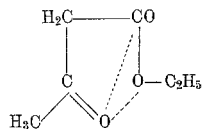
Die freie Drehbarkeit läßt für die Glieder der normal-homologen Reihen die „*Zickzackform*“, die „*Zangenform*“, die zur „*Spirale*“ verlängerte Zangenform und die aus der Kombination der beiden ersten Formen hervorgehende „*Mäanderform*“ möglich erscheinen¹⁸. Die Sägezahnerscheinungen können in der Konfiguration der *Zickzackform* ihre Erklärung finden, die Maxima und Minima in den homologen Reihen in den Konfigurationen der anderen Formen. Die Zangenform läßt unter Betätigung von Partial- oder Nebervalenzen die Bildung von stabilen Fünfringen zu. Auf die Bildung derartiger Ringe führt M. H. PALOMAA die *Minima* in k_s zurück, die bei folgenden Estern zu beobachten sind:



Methylester der
 β -Methoxypropionsäure



Azetat des
 β -Methoxyäthanol



Äthylester der
Azetessigsäure

Monotonie wird in den normalhomologen Reihen dann zu beobachten sein, wenn die konstitutiven Einflüsse und der Einfluß Säurestärke der Esterkomponenten stärker sind als die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Konfiguration. Da namentlich die *alkalische* Verseifung von der Säurestärke der Esterkomponenten stark abhängig ist, ist bei der alkalischen Verseifung in der Regel *Monotonie* wahrzunehmen. Daß es jedoch von dieser Regel Abweichungen gibt, zeigen die k_a der Alkoxyessigsäureester, die das Sägezahnphänomen aufweisen.

Bei ein und denselben Esterreihen können ferner *je nach der Temperatur verschiedene* Erscheinungen beobachtet werden.

¹⁷ Vgl. A. SKRABAL und A. M. HUGETZ, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 17, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 17.

¹⁸ G. WITTIG, Stereochemie (Leipzig 1930) S. 113 und 316 ff.

So finden M. H. PALOMAA und T. O. HERNÄ¹⁹ für die saure Verseifung der Mischformale $\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_n \text{CH}_3$ die Zahlen:

n	0	1	2	3
k_s (15)	0·183	0·461	0·457	0·476
k_s (25)	0·551	1·48	1·48	1·52
k_s (35)	1·71	4·79	4·89	4·59

Die Konstanten zeigen bei 15° die Sägezähnerscheinung, bei 35° im Maximum für $n = 2$, bei der dazwischenliegenden Temperatur Monotonie mit einem Wendepunkt.

Die *Reaktionsgeschwindigkeit* ist somit ein ausgezeichneter *Indikator für konstitutive und konfigurative Einflüsse*. Es rührt dies davon her, daß die Reaktionsgeschwindigkeit, wie kaum eine andere chemische und physikalische Eigenschaft, durch eine große Variationsbreite ausgezeichnet ist, indem die Geschwindigkeiten vergleichbarer Reaktionen, wie z. B. die saure Hydrolyse der verschiedenen Äther, um 16 und mehr Zehnerpotenzen auseinanderliegen können. *Geringfügige* konstitutive und konfigurative Änderungen in der reagierenden Molekel vermögen sich daher hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit *merklich* auszuwirken.

Um dem Ziele — Aufdeckung der gesetzmäßigen Zusammenhänge zwischen Reaktionsgeschwindigkeit einerseits und Konstitution und Konfiguration andererseits — näherzukommen, sind die in der Literatur vielfach vorhandenen Widersprüche in den Meßergebnissen verschiedener Autoren zu klären und vor allem noch sehr viel mehr neues experimentelles, ziffernmäßiges Material beizubringen. Die Kräfte des einzelnen reichen hiezu nicht aus. Um *vergleichbares* Material zu erzielen, schlagen wir neuerdings die wässerige Lösung als Medium und 25° als Normaltemperatur vor²⁰. Das von H. OLSSON²¹ vorgeschlagene Verfahren, die von verschiedenen Autoren bei verschiedenen Temperaturen und nach verschiedenen Meßmethoden erhaltenen Meßergebnisse dadurch vergleichbar zu machen, daß sie auf Äthylazetat als Normalsubstanz bezogen werden, reicht für feinere Beziehungen nicht aus, da — wie oben gezeigt wurde — die *relativen* Geschwindigkeiten mit der Temperatur veränderlich sind. Was den Temperatureinfluß anlangt, so soll derselbe aus Messungen bei 5°, 15°, 25°, 35°,

¹⁹ M. H. PALOMAA und T. O. HERNÄ, Ber. D. ch. G. 66, 1933, S. 305.

²⁰ A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 33, 1927, S. 340, Fußnote 18.

²¹ H. OLSSON, Hydrolysegeschwindigkeit der Ester, Lund 1927, S. 84.

45° usw. ermittelt werden. Die Wahl dieser Temperaturen hat den weiteren Vorteil, daß die Thermostatentemperaturen 5°, 15°, 25° leichter erzielt werden als 0°, 10°, 20°.

Zusammenfassung.

Es wurde die saure und alkalische Hydrolysegeschwindigkeit der beiden *Krotonsäuremethylester* gemessen und gezeigt, daß auf beiden Verseifungswegen der höhersiedende Ester rascher reagiert als der niedrigsiedende. Im Zusammenhalt mit der Verseifungsgeschwindigkeit des Akrylsäureesters wurde hieraus auf *Konfiguration* der Krotonsäureester geschlossen.

Es wurde ferner gezeigt, daß ganz allgemein wie zwischen Geschwindigkeit und Konstitution auch Zusammenhänge zwischen Geschwindigkeit und Konfiguration bestehen und dieser Zusammenhang an dem Material der Esterverseifung dargetan.