

Zur Hydrolysegeschwindigkeit zyklischer Azetale

(2. Mitteilung¹)

Von

RUDOLF LEUTNER

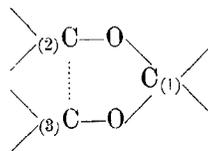
Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Eingegangen am 18. 6. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 27. 6. 1935)

Die Darstellung und Messung der Geschwindigkeit der sauren Verseifung zyklischer Azetale in wässriger Lösung bei 25°, und zwar des Formals, Azetals und Azetonals des *1, 3-Butylenglykols* sowie des Formals und Azetonals des *Pinakons*, werden beschrieben. Die Durchführung der Messungen erfolgt teils maßanalytisch, teils auf dem Wege der Beobachtung der Volumänderung des Reaktionsgemisches, für welche Methode ein einfaches *Dilatometer* angegeben wird. An Hand der Ergebnisse werden die Zusammenhänge zwischen Beständigkeit der Azetale und ihrer chemischen Konstitution erörtert und die Möglichkeit ihrer Eingliederung in das Grundgesetz der Azetalhydrolyse kritisch betrachtet.

Die in der vorausgegangenen Untersuchung gewonnenen Einblicke über die wechselseitige Einwirkung von Alkylsubstitution an den Kohlenstoffatomen (1, 2, 3) der Ringazetale vom allgemeinen Typus



standen in Einklang mit oftmals bestätigten Erfahrungen und gelten als kennzeichnend für die Azetalhydrolyse². In den vorgenommenen

¹ I. Mitteilung: R. LEUTNER, Mh. Chem. **60** (1932) 317—352 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **141** (1932) 237—272.

² Vgl. A. SKRABAL und Mitarbeiter, Untersuchungen an gestreckten Azetalen: A. SKRABAL und A. SCHIFFRER, Z. physik. Chem. **99** (1921) 290; A. SKRABAL und M. BELAVIC, Z. physik. Chem. **103** (1923) 451; A. SKRABAL und K. H. MIRTIL, Z. physik. Chem. **111** (1924) 98; A. SKRABAL, E. BRUNNER und H. AIROLDI, Z. physik. Chem. **111** (1924) 109; A. SKRABAL und H. H. EGER, Z. physik. Chem. **122** (1926) 349; A. SKRABAL und I. SAWIUK, Z. physik. Chem. **122** (1926) 357; A. SKRABAL und F. BILGER, Z. physik. Chem. **130** (1927) 29; siehe weiters an zyklischen Azetalen des Pentaerythrits: A. SKRABAL und M. ZLATEWA, Z. physik. Chem. **119** (1926) 305. Vgl. auch A. SKRABAL, Die Hydrolysegeschwindigkeit der Organooxyde, Z. Elektrochem. **33** (1927) 322.

Azetalen waren $C_{(2)}$ und $C_{(3)}$ benachbart (Fünfring) diprimär, primär-sekundär und ditertiär; durch eine eingeschobene CH_2 -Gruppe (Sechsring) und durch zwei CH_2 -Gruppen voneinander getrennt (Siebenring) diprimär. Die beiden Valenzen am $C_{(1)}$ waren an H oder CH_3 abgebunden (Formal—Azetal—Azetonal).

Der Ersatz von Wasserstoff durch Methyl in der Karbonylverbindung am $C_{(1)}$ vergrößerte die Hydrolysegeschwindigkeit (HG.) der Azetale, während die Alkylierung der Alkoholkomponente am $C_{(2, 3)}$ Erniedrigung zur Folge hatte. Und zwar beim zuerst genannten Vorgang in erhöhtem, bei letzterem in vermindertem Maße. Der Einfluß auf der Aldehydseite übertrifft den auf der Alkoholseite um mehrere Zehnerpotenzen³.

Diese Erfahrungssätze bestätigen M. H. PALOMAA und Mitarbeiter in ihren Forschungen über ätherartige Verbindungen⁴. Beim Übergang von Methylenverbindungen zyklischer (Fünfring)-Mischazetale (Alkyliidenester der α -Oxysäuren) in Äthylidenverbindungen nimmt die Geschwindigkeit der sauren Verseifung zu. Sie sehen darin die Begleiterscheinung des Überganges der sauren Esterhydrolyse in die Azetal-(Äther)-hydrolyse (neben hochgradiger Wasserverseifung) bestätigt, denn auch die Temperaturkoeffizienten ($35/25^\circ$) nähern sich denen der Azetalhydrolyse (~ 4). Gegenteilig setzt die vermehrte Alkylierung der Säurekomponenten die saure Verseifung stark herab, die Temperaturkoeffizienten ($35/25^\circ$) gleichen denen der Esterhydrolyse (~ 2.5).

Diese Übergänge sind sehr aufschlußreich, da in diesen heterozyklischen Ringen Azetal- und Esterfunktionen vereinigt sind⁵.

Azetalcharakter tragen auch von M. H. PALOMAA und Mitarbeitern⁶ untersuchte [Trialkylkarbin]ester, bei denen Alkylierungen in selbem Sinne die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen — während [Dialkylkarbin]ester selbst durch Esterhydrolyse gekennzeichnet sind, aber durch Alkylierung zu zuerst genannten Körpern Azetal-(Äther-)charakter annehmen; (Temperaturkoeffizienten).

³ Vgl. M. H. PALOMAA und V. AALTO, Studien an offenen Äther- und Oxyätherazetalen, Ber. dtsh. chem. Ges. **66** (1933) 468.

⁴ M. H. PALOMAA, E. J. SALMI und L. WALLIN, Ber. dtsh. chem. Ges. **68** (1935) 609.

⁵ Vgl. auch M. H. PALOMAA und V. JAAKKOLA, Hydrolyse der Alkylazylformale, Ber. dtsh. chem. Ges. **67** (1934) 949.

⁶ M. H. PALOMAA, E. J. SALMI, J. I. JANSSON und T. SALO, Ber. dtsh. chem. Ges. **68** (1935) 303. Ester tertiärer Alkohole vgl. auch A. SKRABAL und A. M. HUGETZ, Mh. Chem. **47** (1926) 17 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **135** (1926) 17.

Hinsichtlich der Beständigkeit der früher untersuchten 5-, 6- und 7-gliedrigen Azetalringe ergab sich für den *Fünfring ein Maximum*. Die Beständigkeit wächst dann stetig über den Sechsring zum Siebenring im Verhältnis 1:6:36, gemessen an den Azetalen des Azetaldehyds.

Kinetische Messungen von M. H. PALOMAA⁷ und E. HOLLO⁸ an Ätherlaktone erweisen im gleichem Sinne den Siebenring des Glykolsäuretrimethylenesters beinahe neunzigmal *beständiger* als den Sechsring des Glykolsäureäthylenesters bei der sauren Hydrolyse in Wasser-Azeton-Lösung.

Auf kürzlich erschienene Berichte über die Vorträge „Molekülbau und Reaktionsgeschwindigkeit“⁹ und „Über Ringschluß-Reaktionen“¹⁰ möge hier nur hinzuweisen gestattet sein.

Das Grundgesetz der Azetalhydrolyse¹¹ $k = k_0 \cdot p \cdot q$, das — obwohl der Gleichung nur die Bedeutung eines Grenzgesetzes zukommt — die Geschwindigkeiten der sauren Verseifung der Alkylazetale größenordnungsmäßig richtig wiederzugeben vermag, hat sich auch an den zyklischen Azetalen innerhalb gewisser Grenzen bewährt.

In obiger Gleichung bedeuten: k die Gruppenkonstante, d. i. die auf einen Äthersauerstoff reduzierte HG.-Konstante eines Azetals, k_0 die Gruppenkonstante des Dimethylformals als Bezugskonstante = $\frac{1}{2} \cdot 0.00153 = 0.000765$. Die Faktoren p und q stellen *individuelle* Zahlengrößen der Alkohol- bzw. Aldehyd-(Keton-)komponente dar, die — unabhängig vom gegenteiligen Reaktionsteilnehmer — *nahezu konstante Werte* sind.

Des öfteren erweisen nun die Ergebnisse, daß diese Forderung *nicht* erfüllt wird und die Verhältniszahlen, wie es zum Vergleiche die Proportionen dieser und der I. Mitteilung augenfällig zum Ausdruck bringen, einem merklichen „Gang“ unterworfen sind.

A. SKRABAL und Mitarbeiter¹² zeigen bei kinetischen Messungen an den Trimeren des Azet- und Formaldehyds, daß sich das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten *mit der Temperatur ändert*, was voraussichtlich auch für die Faktoren p und q der Fall sein wird. Weiters aber scheinen diese Verhältniszahlen bei en.sprechend

⁷ M. H. PALOMAA und U. TOUKOLA, Ber. dtsh. chem. Ges. **66** (1933) 1629.

⁸ E. HOLLO, Ann. Univ. Fennicae Aboensis (A) **2** (1926) Nr. 6; Ber. dtsh. chem Ges. **61** (1928) 895.

⁹ W. HÜCKEL, Ber. dtsh. chem. Ges. (A) **67** (1934) 129.

¹⁰ K. ZIEGLER, Ber. dtsh. chem. Ges. (A) **67** (1934) 139.

¹¹ Siehe A. SKRABAL und I. SAWIUK, l. c.; R. LEUTNER, I. Mitteilung, l. c.

¹² A. SKRABAL, W. STOCKMAIR und H. SCHREINER, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 177.

hoher Temperatur von der gegenteiligen Reaktionskomponente *wirklich unabhängig und konstant* zu werden.

Nicht berührt davon wird allerdings die Erscheinung, daß die Hydrolyse des Äthylenglykolazetonals (R. LEUTNER, I. Mitteilung, I. c.) mit einer um etwa zwei Zehnerpotenzen kleineren Geschwindigkeit verläuft, als zu erwarten wäre.

Die Azetonale schienen, da sich die Formale und Azetale gut in die obengenannten Gesetzmäßigkeiten einfügten — was auch die nun untersuchten befolgen — eine Ausnahmsstellung einzunehmen.

Die Messungen an den *Azetonalen* des 1,3-Butylenglykols und des Pinakons erweitern die Kenntnis hinsichtlich des Verhaltens zyklischer Azetonale bei der sauren Hydrolyse, und es ist vorwegzunehmen, daß nur ersteres sich klar und exakt in die Gesetzmäßigkeiten einfügt, während sich für letzteres eine bisnun an Azetonalen noch nie gemessene kleine Geschwindigkeit ergibt, die um etwa vier (!) Zehnerpotenzen gegen die zu erwartende zurückbleibt.

Die HG.-Messungen der in dieser Mitteilung besprochenen Azetale wurden nach bekannten *analytischen Methoden*¹³ bzw., wo diese versagten oder unbefriedigende Resultate ergaben, nach der schon häufig zu diesem Zweck angewandten Methode der Messung des Reaktionsfortschrittes durch Bestimmung der *Volumänderung des Reaktionsgemisches* durchgeführt, die im besonderen J. N. BRÖNSTED¹⁴ ausgebaut und zu einer ziemlich allgemein anwendbaren Meßmethode erweitert hat.

Für diese kinetischen Messungen bestehen mehrere verschieden konstruierte Apparate. Im hiesigen Institut wurden seit 1932 ebenfalls Reaktionsgeschwindigkeiten mit einem nach eigenen Erfahrungen angefertigten *Dilatometer* gemessen¹⁵. Die Beschreibung des Apparates erfolgt im Experimentellen Teil anlässlich der HG.-Messung am 1,3-Butylenglykolazetal.

M. H. PALOMAA und Mitarbeiter bedienen sich zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Azetalhydrolyse, um sich von den der analytischen Methode der Bestimmung der entstandenen Karbonylverbindung anhaftenden systematischen und zufälligen Fehlern (von

¹³ Siehe die ausgedehnten Untersuchungen von A. SKRABAL und Mitarbeitern I. c.

¹⁴ J. N. BRÖNSTED und E. A. GUGGENHEIM, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 2554; J. N. BRÖNSTED und W. F. K. WYNNE-JONES, Trans. Faraday Soc. **25** (1929) 59; J. N. BRÖNSTED und M. u. M. KILPATRICK, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 428; J. N. BRÖNSTED und C. GROVE, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 1394.

¹⁵ Unveröffentlichte Arbeit von A. ZAHORKA über den Vinyläthyläther.

etwa $\pm 10\%$) freizumachen, ebenfalls der dilatometrischen Methode mittels eines einfachen Apparates¹⁶.

Ein kritischer Vergleich der Resultate, die diese Forscher auf dilatometrischem Wege erhalten, mit eigenen maÑanalytischen Ergebnissen sowie verschiedener anderer Forscher¹⁷ führt sie zur Erkenntnis, daß nur solche Konstante nach der *maßanalytischen und dilatometrischen Methode* in Betracht gezogen werden können, für welche sowohl die Azetal- als auch die Salzsäurekonzentration nahe beieinanderliegen. Nur unter diesen Bedingungen scheinen die beiden Methoden die Bestimmung einer *verhältnismäßig niedrigen Geschwindigkeit* der Azetalhydrolyse mit *annähernd* gleicher Genauigkeit zu erlauben.

Dieser Forderungssatz erscheint zwingend, da PALOMAA und Mitarbeiter an ihren genauen dilatometrischen Messungen aufzeigen, daß die Azetalhydrolyse *nicht proportional* mit der Salzsäurekonzentration, sondern viel *stärker* wächst.

Die Ergebnisse der kinetischen Studien dieser Reihe (I. Mitteilung, I. c.) erlaubten diesen Schluß *nicht*; wemgleich einige Meßresultate darauf hinwiesen, mußte im Hinblick auf die Methode an dem Proportionalitätssatz festgehalten werden.

Die bisnun am hiesigen Institut vorgenommenen zahlreichen HG.-Messungen wurden fast zur Gänze maÑanalytisch durchgeführt, welche Methode, wie schon erwähnt, mitunter mit gehörigen systematischen Fehlern behaftet ist, die die subjektiven entsprechend erhöhen dürften. *Zu welchem Anteile* nun die Unterschiede der Geschwindigkeitskoeffizienten auf das Konto: *systematischer* oder *zufälliger Fehler* oder *Gesetzmäßigkeit* (des Anwachsens des k_s -Wertes mit der HCl-Konzentration) zu buchen sind, ist in den verschiedenen — nicht extremen — Fällen sicherlich nicht einwandfrei festzustellen.

Eine *Mittelung* der Geschwindigkeitskonstanten erscheint notwendig, da in Anbetracht des *übergeordneten Gesichtspunktes* des Studiums des Konstitutionseinflusses auf die Beständigkeit der untersuchten Azetale und Einordnung in die bestehenden Gesetzmäßigkeiten nur mit *einem* k_s -Wert die vorzunehmenden Betrachtungen ermöglicht werden. Der dadurch entstehende Fehler wird, da die HG.-Konstanten nach den bisherigen Untersuchungen einen Bereich

¹⁶ M. H. PALOMAA und A. SALONEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **67** (1934) 424. Dortselbst siehe auch weitere Literatur: O. KNÖFLER, K. KOELICHEN, G. GALEOTTI, C. N. RIIBER, G. ÅKERLÖF, G. M. MURPHY.

¹⁷ Die Angaben siehe in der Originalliteratur (Fußnote 16).

von mehr als 12 (einschließlich der Äther 16) *Zehnerpotenzen*¹⁸ umfassen, nur von untergeordneter Bedeutung sein.

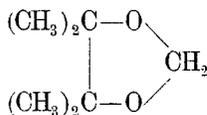
Außerdem konnten die in vorliegendem berichteten HG.-Messungen an den Azetonalen des 1, 3-Butylenglykols und Pinakons, die zur *Kontrolle* maßanalytisch und dilatometrisch vorgenommen wurden, nicht unter oben genanntem Gesichtspunkt durchgeführt werden, da beidemale die maßanalytische Bestimmung eine Azetalkonzentration von etwa 0·01 Mol/L, die dilatometrische eine solche von mindestens 0·1 Mol/L verlangte.

Wie die Meßergebnisse zeigen, kann auch nun im allgemeinen von dem Proportionalitätssatz nicht abgegangen werden, da die hin und wieder auch bei gleicher Säurekonzentration entstehenden Differenzen der k_s -Werte bis zu gleicher Größe anwachsen können wie die bei verschiedener Säurekonzentration zu beobachtenden aproportionalen Änderungen der Geschwindigkeitskoeffizienten. Im besonderen sei auf die einzelnen Resultate verwiesen.

Experimenteller Teil.

I. Pinakonformal.

$C_7H_{14}O_2 = 130\cdot11.$



A.

Unter Abänderung der Methode von A. VERLEY und von H. THACHER CLARKE sowie der Versuchsbedingungen bei der Darstellung der Formale des Äthylenglykols und 1,3-Propylenglykols¹⁹ wurden 59 g Pinakon („Dr. Schuchardt“), 15 g Paraformaldehyd (käufliches Präparat) und 20 g Phosphorsäuresirup unter häufigem Schütteln durch 10 Stunden auf siedendem Wasserbad (Rückflußkühlung) erhitzt. Das sich abscheidende braune Öl (Formaldehydgeruch) wurde von der oberen gelben, leicht beweglichen Flüssigkeit (Kampfergeruch) getrennt, diese mit frisch geglühter Pottasche getrocknet und filtriert. Nach Erwärmen mit KOH-Plätzchen durch 2 $\frac{1}{2}$ Stunden (Wasserbad, Rückflußkühlung) wurde abgekühlt, filtriert und fraktioniert.

¹⁸ Siehe z. B. A. SKRABAL, W. STOCKMAIR und H. SCHREINER, l. c., Tabelle S. 184. Darin soll k_s^1 (25°) für $CH_2(OCH_2)_2C(CH_2O)_2CH_2$ (Pentaerythritformal) richtig 0·00000049 und für $CH_3CH(OCH_2)_2C(CH_2O)_2CHCH_3$ (Pentaerythritazetal) richtig 0·00305 lauten (Druckfehler).

¹⁹ Siehe R. LEUTNER, I. Mitteilung, l. c., Experimenteller Teil I. und V., dortselbst auch Literatur A. VERLEY und H. THACHER CLARKE.

Die *Behandlung mit festem, trockenem KOH* erwies sich stets als großer Vorteil, da auf diese Weise aus dem Rohprodukt sowohl der Überschuß an Diol wie auch an Karbonylverbindung durch Bildung von in der Kälte gut filtrierbaren Kristallisaten entfernt werden kann. Auch erkennt man in den einzelnen Fraktionen durch Stehenlassen mit KOH-Plätzchen sehr leicht die Anwesenheit von Verunreinigungen durch Auftreten von Gelb- bis Braunfärbung oder Ausscheidungen, die ein eventuell neuerliches Erwärmen mit KOH als notwendig erscheinen lassen.

Die Redestillation der auf diese Weise behandelten Fraktionen 121—127° ergab 25 g (d. s. 38% der Theorie) Pinakonformal²⁰ vom Siedepunkt₇₅₄ 124—125° mit charakteristischem Pfefferminz-Kampfer-Geruch.

4.041 mg Substanz gaben 9.55 mg CO₂ und 3.91 mg H₂O.

Ber. für C₇H₁₄O₂: C 64.56, H 10.85%.

Gef.: C 64.45, H 10.83%.

B.

Die HG.-Messungen wurden in wässriger Lösung mit HCl als Katalysator maÑanalytisch durch Bestimmung des Formaldehyds nach der Sulfitmethode mit Rosolsäure als Indikator unter Einhaltung des anläÑlich der Messungen am Äthylenglykolformal (R. LEUTNER, I. Mitteilung, I. c., Experimenteller Teil, I.²¹) entwickelten Analyseverfahrens durchgeführt und es sei hier nur auf die dortigen ausführlichen Angaben verwiesen.

Da sich die Versuche einer Reihe über vier bis fünf Wochen erstreckten, wurden die einzelnen Proben, um Verluste an Formaldehyd zu vermeiden, in Glasröhrchen eingeschmolzen.

Zur Fixierung sind hier natürlich 10 bzw. 7.5 cm³ ungefähr 2 n NaOH notwendig. Dabei und bei der sich anschließenden genauen Neutralisation mit 0.1 n NaOH (oder HCl) wurde bis zur Zugabe der Na₂SO₃-Lösung besonders Bedacht darauf genommen, Verluste an Formaldehyd hintanzuhalten (Kühlung, Eintauchen der Röhrchenspitze in die Vorlage beim Öffnen u. a.).

Nach gewohnter Art bedeuten hier wie in den folgenden Versuchangaben: x die laufende Aldehyd-, ($a-x$) die Azetalkonzentration in Molen pro Liter, (t_2-t_1) die Zeitdifferenz zwischen zwei Titrationen in Minuten, k' die mit Brigg'schen Logarithmen berechneten Kon-

²⁰ Vgl. W. BAKER, J. chem. Soc. London 1931, 1765; Darstellung mittels Methylensulfat, Siedepunkt₇₅₂ 125°.

²¹ Siehe dortselbst auch Literatur: G. DOBY, G. LEMME, F. MACH und G. HERMANN, A. SKRABAL und K. H. MIRTIL.

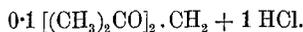
stante erster Ordnung

$$k' = [1/(t_2 - t_1)] \log [(a - x_1)/(a - x_2)].$$

k_s ist die auf die Katalysatorsäurekonzentration $s = 1$ bezogene „Konstante der sauren Verseifung“ ($k_s = k' \cdot 2 \cdot 3/s$). Versuchstemperatur 25°.

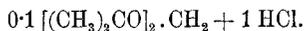
Als Belege mögen auch in dieser Mitteilung zwecks Raumersparnis von jedem Azetal nur je ein Zeitversuch in Tabellenform und von den weiteren nur die molare Azetal- und Säurekonzentration des Reaktionsgemisches sowie die Mittelwerte der Koeffizienten angegeben werden.

Tabelle 1 (Versuch 1).



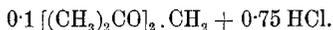
$(t_2 - t_1)$	x	$(a - x)$	$10^4 k'$
—	0.0095	0.0905	—
4 260	0.0205	0.0795	0.13
7 290	0.0355	0.0645	0.12
8 640	0.0493	0.0507	0.12
10 080	0.0605	0.0395	0.11
14 400	0.0730	0.0270	0.11
20 160	0.0770	0.0230	(0.04)
40 320	0.0805	0.0195	(0.02)
			<u>0.12</u> , $k_s = 0.000028$.

Versuch 2.



$$\underline{10^4 k' = 0.12.}$$

Versuch 3.

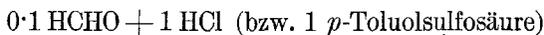


$$\underline{10^5 k' = 0.79.}$$

Aus diesen Versuchen ermittelt sich für die HG.-Konstante der sauren Verseifung des **Pinakonformals** ein $k_s = 0.000027$.

Bis zu einem Ablauf von etwa 75% zeigen die Koeffizienten *gute Konstanz*, fallen aber von da an gänzlich ab. Die theoretische Menge Aldehyd bei der „Restverseifung“ wird titrimetrisch nicht erfaßt. Diese Erscheinungen wurden schon öfters beobachtet. Als einfachste Erklärung wäre Unreinheit des Formals anzunehmen, wogegen aber die Kennzahlen sprechen.

Formaldehyd erleidet in saurer Lösung bei dieser Konzentration keine Polymerisation, was durch Überprüfungsversuche bestätigt wurde: ein Gemisch



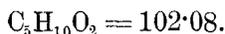
behält — in Glasröhrchen eingeschmolzen — auch nach mehreren Wochen konstanten Titer.

Ob Reversibilität der Reaktion oder unvollständige Erfassung des Formaldehyds nach der Sulfitmethode oder sonstige, vorläufig unkontrollierbare Vorgänge verantwortlich zu machen sind, kann derzeit nicht entschieden werden.

Da der beobachtete Abfall erst *gegen Ende* der (sehr langsam verlaufenden) Reaktion auftritt, ist zu gewärtigen, daß die Hauptreaktion zu Anfang und damit das Meßergebnis *nicht* wesentlich beeinflußt werden.

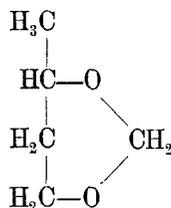
Eine dilatometrische Bestimmung der Koeffizienten ist wegen der kleinen Geschwindigkeit nicht sicher durchzuführen.

II. 1, 3-Butylenglykolformal.



A.

Darstellungsmethode siehe vergleichsweise diese Mitteilung, Experimenteller Teil, I.



90 g 1, 3-Butylenglykol²² wurden mit 25 g Paraformaldehyd (käufliches Präparat) und 30 g Phosphorsäuresirup durch zehn Stunden auf siedendem Wasserbad (Rückflußkühlung) unter häufigem Umschütteln erwärmt. Nach dem Erkalten wurde dreimal ausgeäthert, durch Zusatz von Pottasche neutralisiert und getrocknet, der Äther über etwa 80 cm hoher Kugelkolonne abdestilliert.

Der Rückstand wurde nun drei Stunden lang mit KOH-Plätzchen (Wasserbad, Rückflußkühlung) erhitzt, nach Abkühlen von dem braunen Kondensationsprodukt filtriert und aus einem Ölbad fraktioniert. Ausbeute: 45 g (d. s. 44 % der Theorie) 1, 3-Butylenglykolformal²³, Siedepunkt₇₄₅ 113—114°, Geruch pfefferminz-kampferartig.

(Mit KOH-Plätzchen zeigte eine Probe des Formals nicht die geringste Gelbfärbung; das Präparat war frei von überschüssigem Formaldehyd.)

4.418 mg Substanz gaben 9.49 mg CO₂ und 3.89 mg H₂O.

Ber. für C₅H₁₀O₂: C 58.78, H 9.87 %.

Gef.: C 58.58, H 9.85 %.

²² In zuvorkommendster Weise von der I. G. Farbenindustrie A.-G. neben anderen Präparaten in reichlicher Menge zur Verfügung gestellt, wofür ich auch nun meinen herzlichsten Dank sage!

²³ Vgl. D. R. P. 419.223, Friedländers Teerfarbenfabrikat., Bd. XV, S. 1260; Siedepunkt 115—120°, als Lösungsmittel für Azetylzellulose, Harze und Lacke usw.

B.

Die maßanalytisch nach der *Sulfitmethode* unter Befolgung der oben anlässlich der Verseifung des Pinakonformals entwickelten Vorsichtsmaßregeln durchgeführten HG.-Messungen zeitigten folgende Ergebnisse:

Tabelle 2 (Versuch 4).

$$0.1 \text{ CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} + 0.75 \text{ HCl.}$$

$(t_2 - t_1)$	x	$(a - x)$	$10^4 k'$
—	0.0095	0.0905	—
4 600	0.0250	0.0750	0.18
5 760	0.0385	0.0615	0.15
7 000	0.0505	0.0495	0.13
8 640	0.0560	0.0440	(0.06)
53 280	0.0585	0.0415	(0.01)
			<u>0.15</u> , $k_s = 0.000046$.

Versuch 5.

Für „ t_∞ “... $x = 0.0585$.

$$\underline{10^4 k' = 0.20.}$$

Versuch 6.

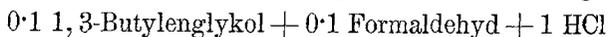
Für „ t_∞ “... $x = 0.0585$.

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

Übereinstimmend in allen drei Versuchen macht die Zerfallsreaktion bei einem Ablauf von 58.5% halt. Die einzelnen Analysenproben waren in Glasröhrchen eingeschmolzen, so daß Formaldehydverflüchtigung voraussichtlich vermieden werden konnte.

Allem Anschein nach kommt es dabei zu einem Gleichgewicht zwischen Spaltungs- und Azetalisierungsreaktion. Zur Überprüfung dieser Erscheinung wurden Versuche der gegenläufigen Reaktion der Azetalisierung durchgeführt.

Das Gemisch, das in Molen pro Liter in wässriger Lösung



enthielt, entspricht dem Endzustand bei 100% igem Ablauf der Zerfallsreaktion. Der Titer der Formaldehydlösung wurde ebenso wie bei der Analyse nach der Sulfitmethode bestimmt. In folgender Aufstellung steht unter x der nach $(t_2 - t_1)$ Minuten im Reaktions-

gemisch enthaltene, freie (titrierbare) Formaldehyd in Mol/L. Temperatur ebenfalls 25° C.

Tabelle 3.

$(t_2 - t_1)$	x
—	0·1000
2 580	0·0830
2 880	0·0730
5 760	0·0613
8 640	0·0560
14 400	0·0565
20 160	0·0550

Daraus und aus den Versuchen 4, 5 und 6 ist ersichtlich, daß die *Endpunkte* der Zerfallsreaktion und der gegenläufigen Azetalisierungsreaktion mit einem HCHO-Gehalt (x) 0·0550 und 0·0585 Mol/L ungefähr *zusammenfallen*.

So sehr diese Versuche Beweise für die beiderseitige Gleichgewichtseinstellung sein können, mögen jedoch vor Anstellung gründlicher Studien an Alkoholen einfacher Konstitution nicht die anscheinend zwingenden mathematischen Folgerungen gezogen werden.

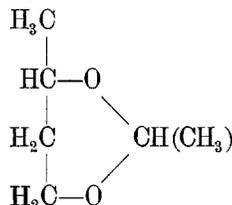
Ohne Berücksichtigung der Gegenwirkung kann als Generalmittel aus den oben angeführten Versuchen die Geschwindigkeitskonstante der sauren Verseifung des **1,3-Butylenglykolformals** $k_s = 0\cdot000048$ gelten.

III. 1, 3-Butylenglykol-azetal.



A.

Darstellung siehe vergleichsweise R. LEUTNER, I. Mitteilung, I. c., Experimenteller Teil, IX.



Durch sechs Stunden wurden 90 g 1,3-Butylenglykol („I. G. Farben“) und 25 g frisch destillierter Paraldehyd mit 10 Tropfen H_2SO_4 (40 % ig) auf siedendem Wasserbad (Rückflußkühlung) erhitzt, nachher zweimal kalt ausgeäthert, mit Pottasche neutralisiert und getrocknet, filtriert; nach Stehen mit frisch geglühter Pottasche über Nacht wurde der Äther über kleiner Kolonne abdestilliert.

Der Rückstand wurde dann mit KOH-Plättchen 2½ Stunden (siedendes Wasserbad, Rückflußkühlung) behandelt, gekühlt, von der kristallinen Kondensationsmasse filtriert und fraktioniert. Die Fraktion 117—119° ergab nach neuerlicher Behandlung mit KOH bei der Redestillation aus einem Ölbad 43 g (d. s. 37 % der Theorie)

*1, 3-Butylenglykolazetal*²⁴ vom konstanten Siedepunkt₇₄₂ 118°; angenehmer charakteristischer Geruch, frei von überschüssigem Azetaldehyd (keine Spur einer Verfärbung mit KOH).

3·892 mg Substanz gaben 8·87 mg CO₂ und 3·61 mg H₂O.

Ber. für C₆H₁₂O₂: C 62·02, H 10·42 %.

Gef.: C 62·16, H 10·38 %.

B.

Da die analytische Methode der HG.-Messung zu keinem befriedigenden Resultat führte, wurde die Bestimmung nach der in der Vorbesprechung erwähnten dilatometrischen Methode durchgeführt.

Das für die Messungen verwendete *Dilatometer*, eine vereinfachte Form des BRÖNSTEDSCHEN Apparates²⁵, zeigt schematisch untenstehende Figur:

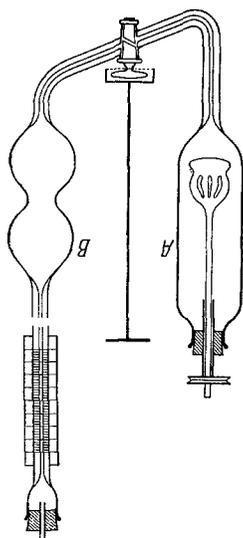


Fig. 1.

Das zylinderförmige *Mischgefäß A* steht, in spitzem Winkel nach aufwärts gebogen, mit dem *Reaktionsgefäß B* durch eine dickwandige Kapillare in Verbindung, die mittels eines schräg gebohrten, fein geschliffenen Kapillarahnes unterbrochen werden kann. Die obere Birne des Reaktionsgefäßes mündet in die *Meßkapillare* mit Zentimereinteilung aus, auf der eine Skala aus Milchglas mit $\frac{1}{2}$ -mm, Unterteilung verschoben werden kann. Zur raschen Durchmischung der Reaktionslösung kann in das Mischgefäß ein Glockenrührer mittels Korkstopfen eingesetzt werden.

Kapazität des Mischgefäßes *A* etwa 140 cm³; des Reaktionsgefäßes *B* 110 cm³; innerer Durchmesser der Verbindungskapillare ungefähr 1·4 mm, der Meßkapillare 0·05 mm bei einer Länge von 25 cm.

Die Größe und Form des Reaktionsgefäßes und die Enge der Meßkapillare war erforderlich, um die teilweise nur geringen Volumänderungen, von denen die Reaktionen begleitet waren, deutlich zu machen. Die infolgedessen mit den Temperaturschwankungen des Thermostaten stärker bemerkbar

auftretenden Volumschwankungen konnten durch Konstanthalten der Temperatur des Thermostaten innerhalb $\pm 0\cdot003^\circ$ auf etwa 0·1 mm pro 0·001° gehalten werden. Zur Begünstigung des raschen Wärmeaustausches zwischen Reaktionsgefäß und Thermostaten wurde dem Reaktionsgefäß *B* wegen seiner vergrößerten Oberfläche die Form einer Doppelbirne gegeben.

Die *Füllung* des Dilatometers geschah auf folgende Weise: Die wässrige Lösung des Azetals wurde in *A* eingefüllt, durch Luft vollständig nach *B* hinübergedrückt und der Hahn geschlossen. Dann wurde die ent-

²⁴ Vgl. D. R. P. 419.223, I. c., Siedepunkt 180° (!?).

²⁵ J. N. BRÖNSTED, M. und M. KILPATRICK, I. c., S. 431.

sprechende Menge Katalysatorsäure in *A* eingefüllt, der Glockenrührer eingesetzt und das so beschickte Dilatometer in den Thermostaten gebracht.

Nach zwei bis drei Stunden (Temperaturgleich!) wurde nach Öffnen des Hahnes und in-Betrieb-Setzen des Rührers die Azetallösung in das Mischgefäß gedrückt, fünf bis zehn Minuten kräftig gerührt und dann wieder in das Meßgefäß gepreßt, das bis auf etwa 0.5 cm³ freien Luftraum gefüllt wurde. Nach Zugießen von etwas Quecksilber (Thermostatentemperatur!) in das Mischgefäß konnte die Reaktionslösung auf den gewünschten Stand in der Meßkapillare gebracht werden.

Das Füllen der starkwandigen Verbindungskapillare zwischen *A* und *B* mit Quecksilber ist eine Sicherheitsmaßnahme zur besonderen Dichthaltung des Hahnschliffes.

Die Ablesung des Meniskus nach bestimmten Zeitintervallen konnte mittels einer Lupe einwandfrei auf Zehntelmillimeter vorgenommen werden.

Im Falle der Kenntnis des Volumens v_∞ wurden die Geschwindigkeitskonstanten nach der Formel

$$k = [1 / (t_2 - t_1)] \ln [(v_1 - v_\infty) / (v_2 - v_\infty)] \quad (\text{I})$$

berechnet, worin v_1 , v_2 und v_∞ Ablesungen zu den Zeiten t_1 , t_2 und t_∞ bedeuten.

Die von E. A. GUGGENHEIM²⁶ entwickelte Methode ermöglicht ohne Kenntnis von v_0 und v_∞ die Ermittlung von k .

Sie sei kurz skizziert: $v_1, \dots, v_i, \dots, v_n$ seien Ablesungen zu den Zeiten $t_1, \dots, t_i, \dots, t_n$ (ohne irgendwelche Beschränkung der Zeitintervalle). Weiters werden n Ablesungen $v'_1, \dots, v'_i, \dots, v'_n$ zu den Zeiten $t_1 + T, \dots, t_i + T, \dots, t_n + T$ vorgenommen.

Die zweite Ablesungsreihe erfolgt also eine bestimmte Zeit T nach der Zeit der ersten Ablesungsreihe.

Daraus folgt

$$v_\infty - v_i = (v_\infty - v_0) e^{-kt_i}, \quad v_\infty - v'_i = (v_\infty - v_0) e^{-kt_i - kT},$$

durch Subtraktion

$$v'_i - v_i = (v_\infty - v_0) (1 - e^{-kT}) e^{-kt_i},$$

oder

$$kt_i + \ln (v'_i - v_i) = \ln [(v_\infty - v_0) (1 - e^{-kT})] \\ = \text{konstant.} \quad (\text{II})$$

Diese Gleichung läßt sich graphisch leicht auflösen; in einem rechtwinkligen Koordinatensystem wird $\log (v'_i - v_i)$ gegen t_i aufgetragen, die entstehende Gerade hat den Neigungskoeffizienten $-k \log e$.

Nach dieser Berechnungsart wird vorteilhaft jeder einzelne Beobachtungspunkt nur einmal in Rechnung gestellt und jede Extrapolation (auf v_∞) vermieden.

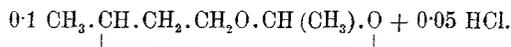
Von den am *1,3-Butylenglykolazetal* bei 25° dilatometrisch durchgeführten Geschwindigkeitsbestimmungen mögen ebenfalls nur von einem Versuch Belege mit Tabellen und Figur, aus denen die Berechnungsweise zu ersehen ist, angeführt werden.

²⁶ E. A. GUGGENHEIM, *Philos. Mag.* (7) 2 (1926) 538.

Die gemessene Volumänderung betrug nur 2·34 bzw. 1·84 cm der Meßkapillare.

Die in Tabelle 4 eingestellten Ablesungen v sind zu *willkürlich* bestimmten Zeitpunkten aus der Reihe der Beobachtungspunkte herausgegriffen.

Versuch 7.



Berechnung nach (I).

Tabelle 4.

$(t_2 - t_1)$	$(v - v_\infty)$	$10^3 K$
—	1·90	—
8	1·74	0·48
18	1·43	0·47
30	1·03	0·48
59	0·55	0·46
140	0·12	0·47
		<u>0·47</u> , $K_s = 0.22$.

Berechnung nach (II).

In Tabelle 5 erfolgt die Multiplikation des $\log [\dots]$ mit $100/3$, um die Eintragung der Versuchspunkte in Fig. 2 übersichtlicher zu gestalten.

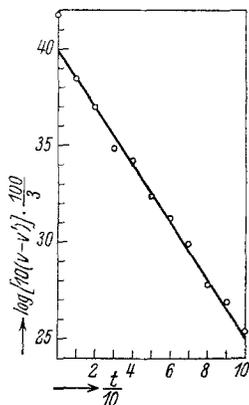


Fig. 2.

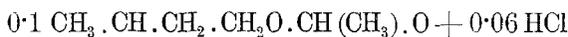
$$K_s = \frac{(39.9 - 25.1) \cdot 3.2 \cdot 3}{10 \cdot 10 \cdot 100 \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = 0.20.$$

Tabelle 5. $(t_2 - t_1) = 10$, $T = 125$ Min.

v	v'	$\log[10(v - v')] \cdot \frac{100}{3}$
13·27	11·48	41·8
12·83	11·40	38·5
12·64	11·35	37·0
12·43	11·32	34·8
12·31	11·25	34·2
12·14	11·20	32·4
12·02	11·16	31·2
11·93	11·14	29·9
11·80	11·12	27·8
11·74	11·10	26·9
11·65	11·07	25·4

Die Geschwindigkeitskonstanten dieses (7.) und des

8. Versuches



sind mit allen Ergebnissen nach den Berechnungsarten (I) und (II) übersichtlich wie folgt zusammengestellt:

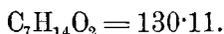
Tabelle 6.

	[Azetal]	[HCl]	k_s nach (I)	(II)	Mittel
Versuch 7	0·1	0·05	0·22 0·21	0·21 0·20	0·21
Versuch 8	0·1	0·06	0·21	0·21 0·22	0·21
					0·21.

Die Hydrolyse des **1,3-Butylenglykolazetals**, die durch eine *Kontraktion*²⁷ gekennzeichnet ist, verläuft also mit einer Geschwindigkeit, deren Konstante $k_s = 0·21$ anzugeben ist.

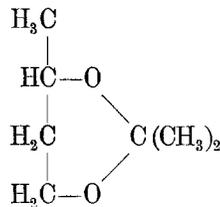
Die geringe (20 % ige) Erhöhung der HCl-Konzentration in Versuch 8 hat keine aproportionale Steigerung der Koeffizienten zur Folge.

IV. 1,3-Butylenglykolazetonale.



A.

Zur Darstellung zyklischer Azetonale siehe vergleichsweise R. LEUTNER, I. Mitteilung, I. c., Experimenteller Teil, III., dortselbst auch einschlägige Literatur.



In Befolgung dieser Vorschrift wurde die Kondensation mit *p*-Toluolsulfosäure²⁸ durchgeführt. 90 g (1 Mol) 1,3-Butylenglykol („I. G. Farben“), 870 g Azeton (15 Mol, über CaCl₂ getrocknet und vor Ansatz des Versuches destilliert), 5 g *p*-Toluolsulfosäure (trocken) und 70 g Na₂SO₄ (frisch geglüht) wurden bei Zimmertemperatur ungefähr 15 Stunden lang geschüttelt. Nach Absitzen des Na₂SO₄-Schlammes über Nacht wurde die Lösung in eine andere Flasche abgespritzt, der Rest filtriert und mit 50 g Pottasche (frisch geglüht) zur Neutralisation und Trocknung drei Stunden geschüttelt, nochmals, wie vorher beschrieben, behandelt und neuerlich mit 30 g Pottasche zwei Stunden geschüttelt.

²⁷ Interessanterweise ist die Hydrolyse der gestreckten eigentlichen Azetale R'·CH(O·R)₂ nach Untersuchungen von M. H. PALOMAA und A. SALONEN (I. c.) ausnahmslos von einer *Dilatation* begleitet.

²⁸ Vgl. auch A. JOHANNISSIAN und E. AKUNIAN, Bull. Univ. Etat. R. S. S. Arménie 5 (1930) 235 [Chem. Zbl. 1930 (II) 227]. Weiters M. H. PALOMAA, E. J. SALMI und L. WALLIN, I. c.

Aus dem nun klar erhaltenen Filtrat wird das Azeton über langer (hier 13-Kugel-) Kolonne aus einem Wasserbad langsam abdestilliert.

Der Rückstand wurde drei Stunden mit KOH-Plätzchen erwärmt (Wasserbad, Rückflußkühlung), abgekühlt und von der dunkelbraunen Kristallmasse filtriert. Die Fraktion 125—132° wurde neuerlich mit KOH behandelt und aus einem Ölbad destilliert. Siedepunkt₇₅₈ 129·5 bis 130·5° (Hauptmenge 130°), Ausbeute 45 g (d. s. 34% der Theorie) 1,3-Butylenglykolazetonal (guter, charakteristischer Geruch, keine Verfärbung mit KOH).

4·601 mg Substanz gaben 10·85 mg CO₂ und 4·43 mg H₂O.

Ber. für C₇H₁₄O₂: C 64·56, H 10·85%.

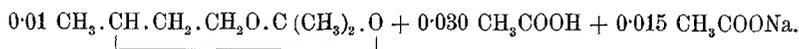
Gef.: C 64·31, H 10·78%.

B.

Die HG.-Messungen wurden dilatometrisch und maßanalytisch durchgeführt. Zwar konnten die Versuchsbedingungen, wie sie der Forderungssatz von M. H. PALOMAA und A. SALONEN (l. c.) — annähernd gleiche Azetal- und Säurekonzentration für beide Messungsarten — erheischt, nicht eingehalten werden, voraussichtlich ist aber auch die Geschwindigkeit eine zu große, so daß obengenannter Satz möglicherweise keine Geltung hat.

Die maßanalytischen Azetonbestimmungen bei 0·1 m. Azetalkonzentration ergaben Mißresultate, jedoch war die Durchführung bei 0·01 m. Konzentration möglich. Analysengang analog der anlässlich der Verseifung des Äthylenglykolazetonals (I. Mitteilung, l. c., Experimenteller Teil, III.) angeführten Vorschrift, die nach der bekannten Methode J. MESSINGER-H. ELSNER entwickelt wurde (Literatur siehe dortselbst).

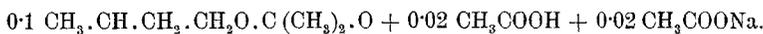
Tabelle 7 (Versuch 9).



$(t_2 - t_1)$	x	$(a - x)$	$10^3k'$
—	0·00033	0·00967	—
10	0·00145	0·00855	0·53
20	0·00325	0·00675	0·51
25	0·00501	0·00499	0·52
35	0·00671	0·00329	9·52
60	0·00834	0·00166	0·50
75	0·00887	0·00113	(0·22)
120	0·00920	0·00080	(0·12)
			<u>0·52</u> , $k_s = 332$

Die *Dilatationsmessung* wurde bei 0.1 m. Azetalkonzentration vorgenommen, die gemessene Gesamtveränderung betrug 21.25 cm der Meßkapillare.

Versuch 10.



Berechnung nach (I).

Tabelle 8.

$(t_2 - t_1)$	$(v_\infty - v)$	$10^2 k'$
—	20.42	—
10	19.16	0.28
20	16.91	0.27
30	14.01	0.27
55	9.97	0.27
66	6.73	0.26
102	3.57	0.27
		<u>0.27</u> , $k_s = 345$.

Berechnung nach (II).

Eine Reihe von Ablesungspunkten mit dem Zeitintervall $(t_2 - t_1) = 6$ Min. wurde einer solchen nach $T = 144$ Min. gegenübergestellt.

Die Daten werden unter raumsparender Weglassung einer Aufstellung (siehe vergleichsweise Tabelle 5) direkt in untenstehender Figur wiedergegeben.

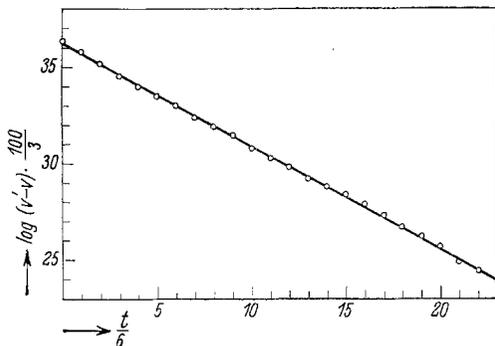


Fig. 3. $k_s = \frac{(36.3 - 24.0) \cdot 3.2 \cdot 3}{23.6 \cdot 100 \cdot 1.8 \cdot 10^{-5}} = 342$.

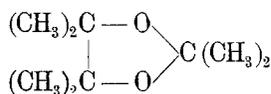
Eine Übersicht über die Resultate der dilatometrischen und maßanalytischen Bestimmungen gibt folgende Werte:

Tabelle 9.

	[Azetal]	[H ⁺]	k_s
Maßanalytischer Versuch 9	0.01	$3.6 \cdot 10^{-5}$	332
Dilatometrischer Versuch 10	0.1	$1.8 \cdot 10^{-5}$	<u>344 (M.)</u>
			<u>338.</u>

Ohne die Abhängigkeit der Konstanten von der Methode und den Konzentrationen der Reaktionspartner diskutieren zu wollen — wozu nur systematische Untersuchungen in dieser Richtung berechtigen —, sei als HG-Konstante des **1, 3-Butylenglykolazetonals** $k_s = 338$ angenommen.

V. Pinakonazetonal.



A.

Analog der Darstellung des 1, 3-Butylenglykolazetonals wurden Kondensationsversuche mit Pinakon durchgeführt, deren dritter mit folgendem Ansatz gelang:

59 g ($1/2$ Mol) Pinakon („Dr. Schuchardt“), 464 g (8 Mol) Azeton (frisch destilliert), 3·5 g *p*-Toluolsulfosäure (trocken) und 60 g Na_2SO_4 (frisch gegläht) wurden ungefähr 16 Stunden geschüttelt. Die weitere Behandlung war die gewohnte: filtrieren, schütteln mit 40 g Pottasche 8 Stunden, dann mit 30 g 11 Stunden, filtrieren und abdestillieren des Azetons über langer Kolonne, erwärmen des Rückstandes mit KOH-Plätzchen (Wasserbad, Rückflußkühlung) 4 Stunden, abkühlen, filtrieren und schließlich fraktionieren.

Die Fraktionen 146—150° wurden nach neuerlichem Erwärmen mit KOH (Wasserbad, Rückflußkühlung; nach Abkühlen filtrieren) wieder destilliert. Das *Pinakonazetonal* ging bei dem Siedepunkt₇₄₅ 147·5—148·5° in einer Ausbeute von 31 g (d. s. 38% der Theorie) über; starker Pfefferminz-Kampfer-Geruch, keine Verfärbung mit KOH.

Herr Dr. JOSEF PIRSCH (Wien) hatte die Freundlichkeit, Mikromolekulargewichtsbestimmungen an diesem Präparat durchzuführen und fand 157 und 160 in *endo*-Methylendehydropiperidazin ($E = 29 \cdot 4$)²⁹. Für seine Bemühungen danke ich auch an dieser Stelle herzlichst! 3·482 mg Substanz gaben 8·72 mg CO_2 und 3·62 mg H_2O .

Ber. für $C_9H_{18}O_2$: C 68·29, H 11·48%.

Gef.: C 68·28, H 11·63%.

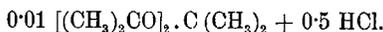
B.

Viele HG-Messungen verliefen resultatlos, da sie, der nach dem *p-q*-Gesetz vorausberechneten Geschwindigkeit entsprechend, mit viel zu kleiner HCl-Konzentration angesetzt wurden, bis sich die Erklärung darin bot, daß dieses Azetonal ganz wider Erwarten mit einer etwa 10.000mal so kleinen Geschwindigkeit hydrolysierte, als „erwartet“ wurde.

²⁹ Vgl. J. PIRSCH und J. JÖRGL, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1324.

Die daraufhin *maßanalytisch* durch Bestimmung des Azetons nach der Jodmethode (siehe oben 1, 3-Butylenglykolazetonol) ausgeführten HG.-Messungen ergaben untenstehende Resultate.

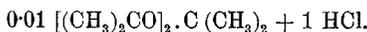
Tabelle 10 (Versuch 11).



$(t_2 - t_1)$	x	$(a - x)$	$10^2 k'$
—	0·00029	0·00971	—
30	0·00177	0·00823	0·24
40	0·00338	0·00662	0·24
50	0·00494	0·00506	0·23
70	0·00635	0·00365	0·20
120	0·00784	0·00216	0·20
160	0·00895	0·00105	0·20
1035	0·00925	0·00075	(0·01)

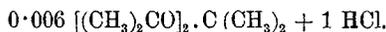
$$\underline{0\cdot22, k_s = 0\cdot0101.}$$

Versuch 12.



$$\underline{10^2 k' = 0\cdot50.}$$

Versuch 13.

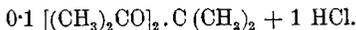


$$\underline{10^2 k' = 0\cdot54.}$$

Die Tabelle 10 zeigt soweit gute Konstanz der Koeffizienten, der Reaktionsablauf ist fast vollständig, erst knapp vor Schluß der Verseifung fällt die Konstante unbrauchbar ab. Das Reaktionsgemisch war im Maßkolben angesetzt, nur die Proben für die Titrationsen gegen Ende der Reaktion waren in Glasröhrchen eingeschmolzen. Versuche, die Messung bei 0·1 *m.* Azetalkonzentration vorzunehmen, waren von Mißerfolg begleitet (siehe auch 1, 3-Butylenglykolazetonol).

Zur Kontrolle diente ein dilatometrischer Versuch, der von einer *Kontraktion* begleitet war und sich über einen Meßbereich von nur 1·38 *cm* der Meßkapillare erstreckte. Wegen der geringen Anzahl der Beobachtungspunkte wurde das Ergebnis nur nach der Formel (I) berechnet:

Tabelle 11 (Versuch 14).



$(t_2 - t_1)$	$(v - v_\infty)$	$10^2 k'$
—	1·31	—
20	0·98	0·63
30	0·65	0·59
40	0·37	0·61

$$\underline{0\cdot61, k_s = 0\cdot0140.}$$

Für v sind Beobachtungspunkte eines *willkürlich* gewählten Zeitintervalls in die Rechnung eingesetzt. Der k_s -Wert fällt höher aus als der maÑanalytisch erhaltene.

Die Versuchsbedingungen und Resultate seien übersichtlich geordnet:

Tabelle 12.

	[Azetal]	[HCl]	k_s
MaÑanalytischer Versuch 11	0·01	0·5	0·0101
„ „ 12	0·01	1	0·0115
„ „ 13	0·006	1	0·0124
Dilatometrischer „ 14	0·1	1	<u>0·0140</u>

k_s des Pinakonazetonals 0·0120.

Hier ist deutlicher zu sehen, daß bei *gleicher* HCl-, aber (10 bis 17mal) erhöhter Azetalkonzentration die *dilatometrisch* gemessene Konstante (um etwa 15%) *größer* ist als die maÑanalytische. Da im allgemeinen eine in oben angegebenen Grenzen verschiedene Azetalkonzentration bei den maÑanalytischen Bestimmungen keinen wesentlichen Einfluß auf die Größe der Geschwindigkeitskonstanten ausübt³⁰, scheint es in diesem Fall an den methodischen Fehlern der maÑanalytischen Bestimmung zu liegen, daß die Geschwindigkeit kleiner gemessen wird als dilatometrisch.

Ergebnisse.

Die Geschwindigkeitskonstanten der sauren Verseifung k_s in wässrigem Medium bei 25° C, bezogen auf die Säurekonzentration $s = 1$ und die Minute als Zeiteinheit, sind gemeinsam mit den Ergebnissen der I. Mitteilung wie folgt zusammengestellt:

Tabelle 13.

Alkohol	Formal	Azetal	Azetonal
Äthylenglykol	0·00020	0·78	8·74
1, 2-Propylenglykol	—	0·67	—
Pinakon	0·000027	0·0415	0·0120
1, 3-Propylenglykol	0·000053	0·13	—
1, 3-Butylenglykol	0·000048	0·21	338
1, 4-Butylenglykol	—	0·022	—

Die Zahlenwerte dieser Konstanten umfassen einen Bereich von *sieben Zehnerpotenzen*. Bei Einbeziehung auch der Azetale des Penta-

³⁰ Vgl. R. LEUTNER, I. Mitteilung, I. c., Experimenteller Teil, IX., Versuch 23 und 25.

erythrits und der einwertigen Alkohole nach den Forschungen von A. SKRABAL und Mitarbeitern (l. c.) erweitert sich dieser auf *zwölf* Zehnerpotenzen.

An den *Azetalen des 1,3-Butylenglykols* sind die Forderungssätze der Azetal-(Äther)-hydrolyse erfüllt. Die Karbierung des den Äthersauerstoff tragenden C-Atoms der Carbonylverbindung steigert die Zerfallsgeschwindigkeit dieser Bindung stetig.

Das erste Methyl erhöht sie (0·000048—0·21) auf das etwa *4.400-*, das zweite auf das *1.600fache* (0·21—338). Der Übergang des Formals in das Azetal ist von einer fast dreimal größeren Wirksamkeit als der des Azetals in das Azetonal.

Das Azetonal verseift in Abrundung *siebenmillionenmal* (!) rascher (0·000048—338) als das Formal.³¹

Diese Zahlen stehen in Einklang mit den bisher gemachten Erfahrungen, deren formelmäßige Wiedergabe in dem *p-q*-Gesetz zum Ausdruck kommt.

Die eben durchgeführten Vergleiche der HG-Konstanten der Azetale des 1,3-Butylenglykols mit verschiedener Aldehyd-(Keton-)komponente führen zu Verhältniszahlen, die charakteristisch für diese und — unabhängig von der Alkoholkomponente — *individuelle und nahezu konstante Größen* sind, vorausgesetzt, daß sich die Geschwindigkeitswerte auf die gleiche Temperatur beziehen.

Um den angenähert gleichen Betrag hydrolysieren also allgemein die Azetale verschiedener Alkohole rascher als die Formale, die Azetonale wieder um einen nahezu feststehenden Betrag rascher als die Azetale und so fort.

Es soll hier nicht weiter auf diese Sätze eingegangen werden, als es direkt mit den in dieser Arbeit neugewonnenen Meßergebnissen in Zusammenhang steht und Zusammenklang oder Disharmonie auf-

³¹ J. W. HILL und W. H. CAROTHERS geben in der soeben erschienenen Arbeit (Cyclic and Polymeric Formals), J. Amer. Chem. Soc. 57 (1935) 925, für die relative Leichtigkeit der Hydrolyse der („ethylene“-) Azetale des Formaldehyds, Azetaldehyds und Azetons 1:4.000:44.000 an, welche Werte der I. Mitteilung (l. c.) dieser Untersuchungsreihe (R. LEUTNER) entnommen sind. Diese sind aus den Geschwindigkeitskonstanten der Azetale des Äthylenglykols berechnet. — An deren Stelle wären nun zutreffender etwa die Verhältniszahlen der *1,3-Butylenglykolazetale*

$$1 : 4.400 : 7.042.000$$

zu setzen, da das Azetal des Äthylenglykols (wie in der Mitteilung erörtert wird) *anormal* langsam, das des 1,3-Butylenglykols aber *gesetzmäßig zutreffend* rasch verseift. (Auf obengenannte Arbeit wird zu einem späteren Zeitpunkt Bezug genommen werden.)

zeigt und beweist. Eine erschöpfende Darstellung unter Einbeziehung aller übrigen experimentellen Daten ist in der I. Mitteilung (l. c.) gegeben, auf die hier verwiesen wird.

So verseifen die Azetale ungefähr 5.000mal rascher als die Formale. Dies erweist in folgendem die Beziehung

$$\text{Azetaldehyd} : \text{Formaldehyd} =$$

Äthyl- alkohol	Butyl- alkohol	Penta- erythrit ³²	1,3-Butylen- glykol	Pinakon	
$\frac{60}{0.013}$	$= \frac{64.4}{0.0143}$	$= \frac{0.0061}{0.0000098}$	$= \frac{0.21}{0.000048}$	$= \frac{0.0415}{0.000027}$	$= \text{konst.} = q_{\text{Azetaldehyd}}$
4.600	4.500	6.200	4.400	1.500	

Die Verhältniszahlen, darunter die der 1,3-Butylenglykolazetale, stimmen in Anbetracht der wechselweise mehr oder minder großen Meßfehler gut überein. Sie bedeuten die für *Azetaldehyd individuelle Größe* q ; die Streuung von der in der I. Mitteilung (l. c.) ermittelten „Konstanten“ $q_{\text{Azetaldehyd}} = 5.000$ ist eine unwesentliche, zumal dieser Forderungssatz zweifellos nur ein Näherungssatz ist.

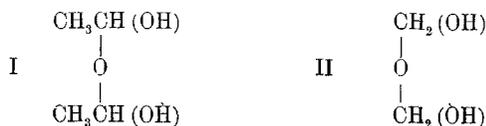
Der Übergang des *Formals* des *Pinakons* in das *Azetal* ist nur von einer Erhöhung der Geschwindigkeit auf das ungefähr *1.500fache* begleitet. Dieser q -Wert fällt erheblich ab und unterbietet den für das Azetal des 1,3-Propylenglykols, 2.500, der bisher die untere Grenze darstellte, noch um einiges.

Somit wird das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Azetale des 1,3-Butylenglykols und des Pinakons zu ihren Formalen bei dem ersteren ideal, bei letzterem noch größenordnungsmäßig richtig nach der allgemeinen Gesetzmäßigkeit geregelt.

Obwohl die *Trimeren des Azet- und Formaldehyds* nicht streng nach diesem Gesichtspunkt zu vergleichen sind, da sie Azetale verschiedener Alkohole sind³³ — der Einfluß der Alkoholkomponente gegenüber der des Aldehyds der Erfahrung nach aber klein ist —,

³² Die angeführten Zahlenwerte der Pentaerythritazetale beziehen sich, um den Vergleich zu gestatten, auf zwei Äthersauerstoffatome. Die HG.-Konstanten sind: Diformal 0.00000195, Diazetal 0.0122, Diazetonal 20.7 (A. SKRABAL und M. ZLATEWA, l. c.).

³³ Siehe A. SKRABAL, W. STOCKMAIR und H. SCHREINER, l. c., S. 182: der Paraldehyd ist das Azetal des Alkohols I, der Triform das Formal des Alkohols II:



ist es interessant, festzustellen, daß das Trimere des Azetaldehyds (Paraldehyd) ebenfalls bei 25° etwa 5.100mal rascher hydrolysiert (0·00820—0·00000159) als das des Formaldehyds (Triform).

Während sich nun weiterhin auch das *Azetonal* des 1,3-Butylen-*glykols vollkommen* in die Gesetzmäßigkeiten *einfügt*, befolgt sie das *Azetonal des Pinakons* (ebenso wie das des Äthylenglykols) *nicht*. Die Proportion

$$\text{Azeton} : \text{Formaldehyd} =$$

Pentaerythrit	1,3-Butylen- glyköl	Äthylenglyköl	Pinakon
$\frac{10 \cdot 35}{0 \cdot 00000098}$	$= \frac{338}{0 \cdot 000048}$	$= \frac{8 \cdot 74}{0 \cdot 00020}$	$= \frac{0 \cdot 0120}{0 \cdot 000027} = \text{konst.} = q_{\text{Azeton}}$
10,510.000	7,042.000	(44.000)	(440)

führt dies eindringlich vor Augen.

Der aus dem Vergleich erstehende *q-Wert* für *Azeton* fällt, während er beim 1,3-Butylen-*glyköl gut* mit dem des Pentaerythrits *übereinstimmt*, beim Äthylenglyköl auf den 240. und beim *Pinakon* auf den 24.000. *Teil* gegen den des Pentaerythrits ab.

Das *Pinakon* hat in seinem *Azetal* ein *Maximum* der Zerfallsgeschwindigkeit, im Gegensatz zu allen bisherigen Erfahrungen ist das *Azetonal* ungefähr 3·5mal *beständiger* als das *Azetal* (0·0120—0·0415).

Setzen wir die Geschwindigkeit des Pinakonazetals = 1, so ist die Relation der Konstanten des Formals, Azetals und Azetonals = 0·0006 : 1 : 0·29.

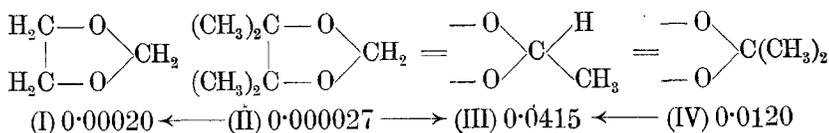
Der gleiche „Gang“ ist auch aus der folgenden Aufstellung ersichtlich:

$$\text{Azeton} : \text{Azetaldehyd} =$$

Pentaerythrit	1,3-Butylen- glyköl	Äthylenglyköl	Pinakon
$\frac{10 \cdot 35}{0 \cdot 0061}$	$= \frac{338}{0 \cdot 21}$	$= \frac{8 \cdot 74}{0 \cdot 78}$	$= \frac{0 \cdot 0120}{0 \cdot 0415} = \text{konst.}$
1.700	1.600	(11)	(0·29)

Auch hier wieder die ideale Übereinstimmung der beiden ersten Verhältniszahlen gegen den Abfall der beiden letzten.

Es sei formelmäßig das Pinakonazeton (IV) aus dem Äthylenglykolformal (I) schrittweise durch Ersatz von H durch CH₃ „abgeleitet“:



Vollständige Methylierung auf der *Alkoholseite* (die C-Atome werden tertiär) *setzt* die Geschwindigkeit um etwa *eine* Zehnerpotenz *herab* (I—II). Voraussichtlich entfällt auf jedes einzelne CH₃ ebenso ein betreffender Wert, wie es bei der Reihe der Azetale des Äthylenglykols (0·78) ← 1,2-Propylenglykols (0·67) ← Pinakons (0·0415) das erste Glied des Überganges anzeigt (vgl. I. Mitteilung, l. c.).

Die Substitution eines H durch CH₃ auf der *Aldehydseite* (C-Atom sekundär) *erhöht* die Geschwindigkeit um etwa *drei* Zehnerpotenzen (II—III). Der Ersatz auch des letzten H, wodurch nun *alle drei C-Atome des Ringes tertiärer Natur* sind, bedingt plötzlich wieder die Umkehr der Geschwindigkeitsrichtung, indem sie etwa auf den *dritten Teil fällt* (III—IV).

Hatte die vollständige Karbierung der Aldehydseite beim *Äthylenglykol* (Fünfring) schon nicht die in dem Maße zu erwartende Erhöhung der Geschwindigkeit gezeitigt, so schlägt diese beim *Pinakon* (Fünfring) — da die Alkoholseite vollständig mit CH₃-Gruppen blockiert ist — in die gegenteilige Richtung um.

Es dürfte folglich die verschieden große Öffnung des Valenzwinkels³⁴ der C—O—C-Bindung der Alkoholseite von Einfluß sein, denn bei dem Sechsring des *1,3-Butylenglykolazetonals* tritt diese Erscheinung *nicht* auf, vielmehr erfolgt die Geschwindigkeitserhöhung mit der Größe, die nach den Gesetzmäßigkeiten zu erwarten ist.

In dieser Richtung müssen weitere systematische Untersuchungen durchgeführt werden, um eine befriedigende Erklärung bieten zu können.

Unabhängig von der Aldehyd-(Keton-)komponente stehen weiters nach dem Forderungssatz der Azetalhydrolyse die Geschwindigkeiten zweier Azetale desselben Aldehyds (Ketons) mit verschiedener Alkoholkomponente zueinander in einem *angenähert konstanten* Verhältnis.

Die Azetale des 1,3-Butylenglykols hydrolysieren im Mittel 39mal rascher als die des Pentaerythrits:

$$\begin{array}{rcccl}
 & \text{1, 3-Butylenglykol} & : & \text{Pentaerythrit} & = \\
 \text{Formale} & & & \text{Azetale} & & & \text{Azetonale} & & \\
 \frac{0\cdot000048}{0\cdot00000098} & = & \frac{0\cdot21}{0\cdot0061} & = & \frac{338}{10\cdot35} & = \text{konst.} \\
 \underline{49} & & \underline{34} & & \underline{33} & & & &
 \end{array}$$

³⁴ Vgl. z. B. J. S. ALLEN und H. HIBBERT, J. Amer. Chem. Soc. **56** (1934) 1398; Sauerstoffvalenzwinkel im Tetrahydropyran (Sechsring, $90 \pm 5^\circ$) und Tetrahydrofuran (Fünfring, 100°).

Der Vergleich dieser beiden sechsgliedrigen Ringazetale führt zu Zahlen, die besonders beim Azetal und Azetonal in idealer Annäherung fast „wahre“ Konstanz aufweisen.

Der für das 1,3-Butylenglykol charakteristische Faktor p , der angibt, wievielmals rascher seine Azetale hydrolysieren als die des Methylalkohols, erstet aus dem Verhältnis

$$1, 3\text{-Butylenglykol} : \text{Methylalkohol} =$$

Formale	=	Azetale	=	Azetonale	
$\frac{0.000048}{0.00153}$		$\frac{0.21}{17}$		$\frac{338}{37.000}$	= „konst.“ = $p_{1,3\text{-Butylenglykol}}$
0.031	—————	0.083	—————	0.009	

Da hier die zyklischen Azetale mit den gestreckten des einfachsten einwertigen Alkohols zum Vergleich kommen, ist die auftretende Divergenz erklärlich, da der auf der einen Seite auftretende Einfluß der *Ringspannung* zur Geltung kommt.

Die Proportion

$$1, 3\text{-Butylenglykol} : \text{Äthylenglykol} =$$

Formale	=	Azetale	=	Azetonale	
$\frac{0.000048}{0.00020}$		$\frac{0.21}{0.78}$		$\frac{338}{8.74}$	= konst.
0.24	—————	0.27	—————	(39)	

möge noch aufzeigen, wie der Sechsring des 1,3-Butylenglykols und das einfachste Diol dieser Reihe, der Fünfring des Äthylenglykols in den *Formalen* und *Azetalen* harmonisches Verhalten zeigen, die Verhältniszahl der Azetonale aber infolge des Abfalles beim Äthylenglykol ansteigt.

Unter Verwendung von $q = 5.000$ als der nun eindeutig festgelegten Verhältniszahl für Azetaldehyd und der Geschwindigkeitskonstanten des Dimethylformals $2k_0 = 0.00153$ (auf zwei Äthersauerstoffatome bezogen) herechnet sich aus der Konstanten des 1,3-Butylenglykolazetals $k = 0.21$ nach $k = 2k_0 \cdot p \cdot q$ der Faktor p für das 1,3-Butylenglykol (mit dem Mittelwert obiger Proportion übereinstimmend) zu etwa 0.03 .

Das Verhalten des *Pinakons* in seinen Azetalen der einfachen Aldehyde gibt die analog nach vorstehendem Berechnungsgang ermittelte *p-Individuelle* 0.009 wieder, jedoch ohne Gültigkeit für Azeton(!) als Komponente.

Um dies zu dokumentieren, genügt es, die Gegenüberstellung mit dem 1,3-Butylenglykol anzuführen:

$$\text{Pinakon : 1, 3-Butylenglykol} =$$

Formale		Azetale		Azetonale		
$\frac{0.00027}{0.006048}$	=	$\frac{0.0415}{0.21}$	=	$\frac{0.0120}{338}$	= konst.,	
0.56	-----		0.20	-----		(0.000036)

woraus der ganz ungewöhnlich starke Abfall der Geschwindigkeit des Pinakonazetals als bisnun noch nicht beobachtet hervorgeht.

Die in der I. Mitteilung (l. c.) angeführte Tabelle (10) der *p*-Werte der Dirole wird wie folgt ergänzt (1, 3-Butylenglykol) bzw. abgeändert (Pinakon) und darauf hingewiesen, daß hinsichtlich des Azetons als Reaktionspartner nur der Wert des 1, 3-Butylenglykols seine Verwendbarkeit bekundet.

Tabelle 14.

	$p_{(25^\circ)}$		
Äthylenglykol	0.1	1, 2-Propylenglykol	0.09
1, 3-Propylenglykol	0.02	1, 3-Butylenglykol	0.03
1, 4-Butylenglykol	0.003	Pinakon	0.009

Die an den Fünf-, Sechs- und Siebenringazetalen der unverzweigten symmetrischen Dirole mit Azetaldehyd als Carbonylverbindung aufgezeigten *Spannungsverhältnisse*, die sich wie 1:0.2:0.03 gestalten, erfahren dadurch keine Veränderung.

Die nun neu bestimmte Größe $p = 0.03$ als Charakteristikum des 1, 3-Butylenglykols, das sich in seinen Azetalen zum Sechsring schließt, kommt am nächsten dem *p*-Wert des 1, 3-Propylenglykols, somit beiderseits ihre Verwandtschaft bezüglich der Entfernung der OH-Gruppen bekundend. Sie kommen beide *innerhalb* der begrenzenden Faktoren, der 1, 2-Dirole (Äthylenglykol, 1, 2-Propylenglykol) auf der einen und des 1, 4-Diols (1, 4-Butylenglykol) auf der anderen Seite, zu stehen.

Ihre Konstitution und den Azetalcharakter bestätigend, reihen sich die von A. SKRABAL und Mitarbeitern (l. c.) gemessenen *Aldehyd-trimeren* als sechsgliedrige Ringkörper ihrer Geschwindigkeit nach in die Typen der zyklischen Azetale ein.

Der Paraldehyd kommt mit seiner auf einen Äthersauerstoff reduzierten HG.-Konstanten (25°) 0.00273 ungefähr gleich dem Pentaerythrit- (0.00305) und nahe dem 1, 3-Propylenglykolazetal (0.065), die alle als Sechsringe *weniger rasch* aufgespalten werden als der Fünfring des Äthylenglykolazetals (0.39). Analog verhält sich das Trimere des Formaldehyds den Formalen der zyklischen Azetale gegenüber.

Zusammenfassung.

Die an den Azetalen des Pinakons und 1,3-Butylenglykols bei 25° gemessenen Geschwindigkeiten bestätigen im allgemeinen die zwischen Konstitution und Beständigkeit der Azetale (Äther) geltenden Zusammenhänge der sauren Hydrolyse.

Eine Ausnahmstellung nimmt das Pinakonazetonal ein, das sich (ebenso wie das früher gemessene Äthylenglykolazetonal) nicht den Gesetzmäßigkeiten unterwirft. Im Widerspruch mit allen bisherigen Erfahrungen stehend, ist seine Zerfallsgeschwindigkeit eine (ungefähr 3·5mal) kleinere als die des zugehörigen Azetals, das in dieser Hinsicht ein Maximum darstellt.

Diese Erscheinungen sind jedoch keine für die zyklischen Azetonale allgemein geltende, da die Hydrolyse des 1,3-Butylenglykolazetonals vollkommen eindeutig nach den Forderungssätzen der Azetalhydrolyse wiedergegeben wird.

Die relative Leichtigkeit der Spaltung des Sechsrings der 1,3-Butylenglykolazetale des Formaldehyds, Azetaldehyds und Azetons ist ungefähr $1 : 4 \cdot 10^3 : 7 \cdot 10^6$.

Der individuelle Faktor p des 1,3-Butylenglykols wird zu 0·03 bestimmt und der des Pinakons auf 0·009 abgeändert.

Die Hydrolyse der untersuchten zyklischen Azetale erfolgt in allen Fällen mit Ausnahme des Pinakonazetonals (sowie des früher gemessenen Äthylenglykolazetonals) mit einer der entsprechenden Ringtype zukommenden Geschwindigkeit.

Dem Institutsvorstand Herrn Professor Dr. ANTON SKRABAL bringe ich für sein ständiges Interesse an dieser Arbeitsreihe sowie für seine wertvollen Beratungen meinen herzlichsten Dank zum Ausdruck.