

Über den Anteil der katalytischen Reaktionen an der Hydrolyse der Bromessigsäure und der α -Brompropionsäure in neutraler Lösung

(Kurze Mitteilung)

Von

J. Leška und M. Čapla

Aus dem Institut für organische Chemie und Biochemie der Komenský-Universität, Bratislava (Tschechoslowakei)

(Eingegangen am 18. August 1965)

In Phosphatpufferlösung (pH etwa 7) wurde der katalytische Einfluß der Anionen der bromierten organischen Säure, ferner der Anionen der betreffenden Hydroxysäure, der Anionen des Phosphatpuffers sowie der hemmende Einfluß von Bromidionen auf die Hydrolyse der Bromessigsäure und der α -Brompropionsäure untersucht. Die Messungen wurden im Falle der Bromessigsäure bei 90° C, im Falle der α -Brompropionsäure bei den Temperaturen 55°, 60°, 65° und 70° C durchgeführt, ferner wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die Temperatur 90° C extrapoliert. Der Verlauf der Hydrolyse wurde durch polarographische Bestimmung der bromierten organischen Säure verfolgt. Die Lösung des Phosphatpuffers wurde aus äquimolaren Mengen von NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4 zusammengesetzt; der pH-Wert dieser Lösung ändert sich in größerem Temperaturbereich nur sehr gering¹. Die Ionenstärke der Lösung wurde bei allen Messungen auf dem Wert $\mu = 1$ mittels Natriumperchlorat gehalten.

Der Geschwindigkeitskoeffizient der Hydrolyse der bromierten organischen Säure in Abhängigkeit von der Konzentration des Anions der bromierten organischen Säure ($[\text{BrAc}^-]$) im Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/Lit. ändert sich praktisch nicht; für eine Lösung mit einem Überschuß der Pufferanionen ($[\text{A}^-]$) und der Anionen der Hydroxysäure ($[\text{Ac}^-]$) ist $k = k_{\text{puf}} [\text{A}^-] + k_{\text{Ac}} [\text{Ac}^-] + k_{\text{H}_2\text{O}}$. Der

¹ K. Schwabe, Fortschr. der pH-Meßtechnik, S. 253, VEB Verlag Technik, Berlin 1958.

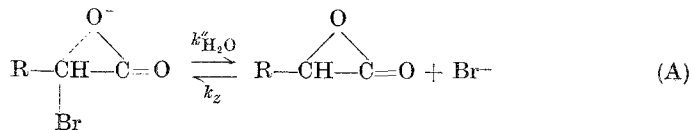
Geschwindigkeitskoeffizient der Hydrolyse von Anionen der bromierten organischen Säure mit Anionen des Phosphatpuffers als Katalysator k_{puf} , ferner der Hydrolyse von Anionen der bromierten organischen Säure mit Anionen der Hydroxysäure als Katalysator k_{Ac} und schließlich der Reaktion von Anionen der bromierten organischen Säure mit Wasser $k_{\text{H}_2\text{O}}$ sind in der Tabelle zusammengestellt ($k_{\text{H}_2\text{O}}$ schließt die überschüssige Konzentration des Wassers ein). Diese Geschwindigkeitskoeffizienten der angeführten Reaktionen wurden aus der linearen Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten der Hydrolyse von der überschüssigen Konzentration der Pufferanionen $k = k_{\text{puf}} [A^-] + q_1$ und aus der linearen Abhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten der Hydrolyse von der überschüssigen Konzentration der Anionen der Hydroxysäure $k = k_{Ac} [Ac^-] + q_2$ ermittelt.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskoeffizient der katalytischen Reaktion der Bromessigsäure und der α -Brompropionsäure, $t = 90^\circ\text{C}$

	$k_{\text{puf}} \cdot 10^4$	$k_{Ac} \cdot 10^4$	$k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^4$	$k'_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^4$	$k'_{\text{H}_2\text{O}}$
Bromessigsäure	6,1	2,8	1,47	0,49	0,98
α -Brompropionsäure	0,5*	1,1*	30,2	11,2	19,0

* gemessen bei 65°C

Der Geschwindigkeitskoeffizient $k_{\text{H}_2\text{O}}$ ist eine zusammengesetzte Größe. Er besteht aus dem Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion des Anions der bromierten organischen Säure mit Wasser $k'_{\text{H}_2\text{O}}$, aus dem Geschwindigkeitskoeffizienten des intramolekularen Verdrängens des Bromidions $k''_{\text{H}_2\text{O}}$ nach der Gleichung²



Die Hydrolysegeschwindigkeit in Anwesenheit des Bromidions ist wegen der rückläufigen Reaktion (A) von der Konzentration des Bromidions abhängig. Die Hydrolysegeschwindigkeit gehorcht in diesem Falle der Gleichung:

$$v = (k_{\text{puf}} [A^-] + k_{Ac} [Ac^-] + k'_{\text{H}_2\text{O}}) [\text{BrAc}^-] + (k''_{\text{H}_2\text{O}} [\text{BrAc}^-] - k_z [Ep] [\text{Br}^-]).$$

Wenn die Konzentration des Bromidions klein ist, ist das Glied $k_z [Ep] [\text{Br}^-]$ klein und das Bromidion hat auf die Hydrolysegeschwindigkeit keinen

² S. Winstein und E. Grunwald, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 833 (1948).

Einfluß und bei überschüssigen Konzentrationen der Anionen des Puffers und der Hydroxysäure gilt für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Hydrolyse erster Ordnung:

$$k = k_{\text{puf}} [A^-] + k_{Ac} [Ac^-] + k'_{\text{H}_2\text{O}} + k''_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Falls aber die Konzentration des Bromidions unendlich groß ist, ist das Glied $k''_{\text{H}_2\text{O}} [\text{Br}Ac^-] - k_z [Ep] [\text{Br}^-]$ gleich Null und der Geschwindigkeitskoeffizient der Hydrolyse erster Ordnung ist gegeben: $k = k_{\text{puf}} [A^-] + k_{Ac} [Ac^-] + k'_{\text{H}_2\text{O}}$. Auch bei endlichen, aber im Vergleich zur Konzentration des Anions der bromierten organischen Säure überschüssigen Konzentrationen des Bromidions gehorcht die Hydrolysegeschwindigkeit der Gleichung erster Ordnung mit einem Geschwindigkeitskoeffizienten, der mit steigender Konzentration von überschüssigem Br^- -Ion nicht linear abnimmt. Aus der Abhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten der Hydrolyse von der Konzentration des Bromidions werden die Geschwindigkeitskoeffizienten $k''_{\text{H}_2\text{O}}$ und $k'_{\text{H}_2\text{O}}$ für die Anionen der Bromessigsäure und der α -Brompropionsäure ermittelt.

Die Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten zeigen, daß der katalytische Einfluß der Phosphatanionen bei der Bromessigsäure größer ist als der katalytische Einfluß der Anionen der Hydroxysäure. Der Vergleich des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion des Anions der bromierten organischen Säure mit Wasser zeigt, daß bei α -Brompropionsäure diese Konstanten vielfach größer sind als bei Bromessigsäure. Die hemmende Wirkung des Bromidions ist für beide Säuren beinahe gleich und die Hemmung für die unendlich große Konzentration von Bromidion beträgt etwa 35% der Geschwindigkeit für die Konzentration Null (bzw. sehr geringe) von Bromidion.