

# Allgemeiner Teil.

## Säure-Basen-Katalyse.

Von

HERMANN SCHMID, Wien.

Mit 4 Abbildungen.

### Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung .....	1
II. Kinetik der Zwischenreaktionen .....	4
III. Die BRÖNSTEDSche Beziehung .....	8
IV. Nichtwässrige Lösungsmittel .....	12
V. Elektronenmechanismus der Säure-Basen-Katalyse .....	14
1. Elektronenformeln .....	15
2. Induktive Effekte .....	16
3. Elektromerer Effekt .....	17
VI. Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung und die Säure-Basen-Katalyse ....	18
VII. Hydroxyl-, Alkoxy- und Oxoniumgruppe und die Säure-Basen-Katalyse	23
VIII. Kohlenstoff-Halogen-Bindung und die Säure-Basen-Katalyse .....	29
IX. Die Doppelbindung und die Säure-Basen-Katalyse .....	31
1. Aliphatische C-C-Doppelbindung .....	32
2. Aromatische C-C-Doppelbindung .....	34
3. C-O-Doppelbindung .....	36
X. Mutarotation der Glucose .....	41
XI. Halogenierung von Ketonen .....	45
XII. Esterhydrolyse .....	50
1. Reaktionsmechanismus .....	51
2. Einfluß der Konstitution .....	54

### I. Einleitung.

Was für eine außergewöhnliche Rolle Säuren und Basen als Katalysatoren spielen, erhellt aus dem Umfange, den die Säure-Basen-Katalyse in dem Band II des von G.-M. SCHWAB herausgegebenen Handbuches der Katalyse einnimmt, der von J. W. BAKER, R. P. BELL, P. CHOVIN, CH. DUFRAISSE, M. KILPATRICK, O. REITZ, E. ROTHSTEIN, H. SCHMID bearbeitet wurde<sup>1</sup>. Während die Säure-Basen-Katalyse in diesem Handbuche anderwärts in einer Anzahl von Beiträgen

<sup>1</sup> Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. SCHWAB, Bd. II. Wien: Springer 1940.

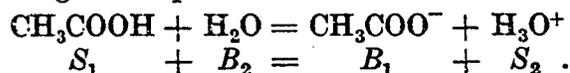
eingehend behandelt wird, soll in dem der organischen Chemie gewidmeten Bande ein Überblick über das Gesamtgebiet der Säure-Basen-Katalyse geboten werden, der den Intentionen dieses Bandes besonders Rechnung trägt.

Daß die Zahl der Säure-Basen-Katalysen organischer Reaktionen unvergleichlich groß gegen die der anorganischen Reaktionen ist<sup>1</sup>, ist auf die Fülle organischer Verbindungen zurückzuführen, die ihre Existenz nicht nur der ungewöhnlichen Verkettungsfähigkeit der Kohlenstoffatome, sondern auch der Stabilisierung kurzlebiger anorganischer Substanzen durch Einführung organischer Atomgruppen verdanken<sup>2</sup>.

In der Bezeichnung „Säure-Basen-Katalyse“ ist sowohl der Begriff der Säure und Base<sup>3</sup> als auch der der Katalyse<sup>4</sup> umstritten. Zum klaren Verständnis sei gleich zu Beginn der Darstellung eine Entscheidung getroffen, in welchem Sinne die Begriffe gebraucht werden. Vorliegender Abhandlung wird die Katalysatordefinition von A. MITTASCH<sup>5</sup> und der Säure-Basen-Begriff von BRÖNSTED<sup>6</sup> und LOWRY<sup>7</sup> zugrunde gelegt<sup>8</sup>. Nach MITTASCH wird als Katalysator ein Stoff bezeichnet, „der, obgleich an einer chemischen Reaktion anscheinend nicht unmittelbar beteiligt, diese hervorruft oder beschleunigt oder in bestimmte Bahnen lenkt“. BRÖNSTED und LOWRY bezeichnen Stoffe, die das Bestreben haben, Protonen abzugeben, als Säuren und Stoffe, die die Tendenz haben, Protonen aufzunehmen, als Basen. Zwischen Säure und Base herrscht somit folgende Beziehung:



Beim Protonenübertritt zur Base wird demnach aus der Säure eine Base und aus der ursprünglichen Base eine Säure. Diese fundamentale Säure-Basen-Gleichung möge an einigen Beispielen näher erläutert werden.



Das von der Essigsäure abgespaltene Proton ist für sich nur in verschwindender Konzentration existenzfähig, es wird durch Wasser nahezu vollständig in Hydroxoniumion  $\text{H}_3\text{O}^+$  übergeführt; Wasser wirkt hier demnach als Base.

<sup>1</sup> In der anorganischen Chemie ist bisher nur die allgemeine Basenkatalyse des Nitramidzerfalles eingehend untersucht worden. J. N. BRÖNSTED, K. PEDERSEN: Z. physik. Chem. 108, 185 (1924). — J. N. BRÖNSTED, H. C. DUUS: Ebenda 117, 299 (1925). — J. N. BRÖNSTED, K. VOLQVARTZ: Ebenda Abt. A 155, 211 (1931). — J. N. BRÖNSTED, J. E. VANCE: Ebenda Abt. A 168, 240 (1933). — J. N. BRÖNSTED, A. L. NICHOLSON, A. DELBANCO: Ebenda Abt. A 169, 379 (1934). — K. PEDERSEN: J. physik. Chem. 38, 581 (1934). — E. C. BAUGHAN, R. P. BELL: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 158, 464 (1937).

<sup>2</sup> H. SCHMID: Atti X Congr. int. Chim., Roma 2, 484 (1938).

<sup>3</sup> J. N. BRÖNSTED: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 42, 718 (1923); J. physik. Chem. 30, 777 (1926); Chem. Reviews 5, 288 (1928); Z. physik. Chem., Abt. A 169, 52 (1934); J. chem. Educat. 16, 535 (1939). — TH. M. LOWRY: Trans. chem. Soc. [London] 123, 828 (1923); Chem. Industries 42, 43 (1923). — G. N. LEWIS: Valence and the structure of atoms and molecules. New York: Chemical Catalog Co. 1923, übersetzt von G. WAGNER, H. WOLFF. Braunschweig: F. Vieweg 1927; J. Franklin Inst. 226, 293 (1938). — N. V. SIDGWICK: The electronic theory of valency. New York: Oxford University Press 1927. — N. BJERRUM: Chem. Reviews 16, 287 (1935). — M. USANOVICH: J. gen. Chem. (USSR.) 9, 182 (1939). — G. JANDER, K. WICKERT: Z. physik. Chem., Abt. A 178, 57 (1937). — K. WICKERT: Ebenda Abt. A 178, 361 (1937); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 330 (1941). — K. CRUSE: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 46, 571 (1940); 47, 411 (1941).

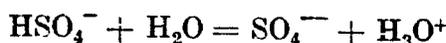
<sup>4</sup> E. SCHBÖER, H. J. SCHUMACHER: Naturwiss. 29, 411 (1941).

<sup>5</sup> Katalyse und Determinismus, S. 10. Berlin: Springer 1938; Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. SCHWAB, Bd. I, S. 15. Wien: Springer 1941.

<sup>6</sup> a. a. O. <sup>7</sup> a. a. O.

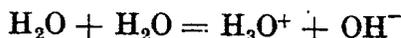
<sup>8</sup> Über den von J. W. BAKER und E. ROTHSTEIN erweiterten Säure-Basen-Begriff BRÖNSTEDS siehe S. 5.

Bisulfation ist als Protongeber



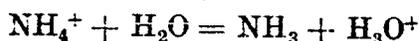
ebenfalls Säure.

Bei der Reaktion



reagiert Wasser einerseits als Säure, andererseits als Base; Wasser ist demnach Ampholyt.

Bei der Säure-Basen-Gleichung:



ist Ammoniumion Protongeber, also Säure.

Aus vorstehenden Beispielen ist zu ersehen, daß neutrale Molekeln ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), positive ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) und negative Ionen ( $\text{HSO}_4^-$ ) als Säure fungieren können. Ebensovienig wie für Säuren ist die elektrische Ladung für Basen charakteristisch. Dank der allgemein gehaltenen Definition der Säure und Base von BRÖNSTED und LOWRY lassen sich viele Katalysen in die Säure-Basen-Katalysen einordnen und dadurch einer Klärung zuführen.

So wird nach den Untersuchungen von J. N. BRÖNSTED und E. A. GUGGENHEIM<sup>1</sup> die *Mutarotation der Glucose* in wässriger Lösung durch zahlreiche Substanzen katalysiert, die im Sinne BRÖNSTEDS als Säuren und Basen zu bezeichnen sind. Die Geschwindigkeit der Mutarotation ist proportional der Glucosekonzentration und der Konzentration der entsprechenden Säure bzw. Base. Für eine wässrige Lösung mit der Säure HA und dem Anion  $\text{A}^-$  ist die Geschwindigkeitsgleichung der allgemeinen Säure-Basen-Katalyse<sup>2</sup>:

$$v = (k_{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] + k_{\text{HA}}[\text{HA}] + k_{\text{A}^-}[\text{A}^-] \dots) [\text{Glucose}].$$

Nachfolgende Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die katalytische Wirksamkeit einer Anzahl von Basen und Säuren auf die Mutarotation der Glucose.  $k_S$  ist der Katalysekoeffizient

der in Spalte 1 angegebenen Säuren,  $k_B$  der Katalysekoeffizient der Basen in Spalte 2, die sich um ein Proton von der jeweiligen Säure in Spalte 1 unterscheiden. Es ist augenscheinlich, daß der Katalysekoeffizient

der Säure mit der Ionisationskonstante der Säure ( $K_S$ ) symbat, der Katalysekoeffizient der Base mit  $K_S$  antibat geht. Abb. 1 zeigt, daß der Logarithmus des

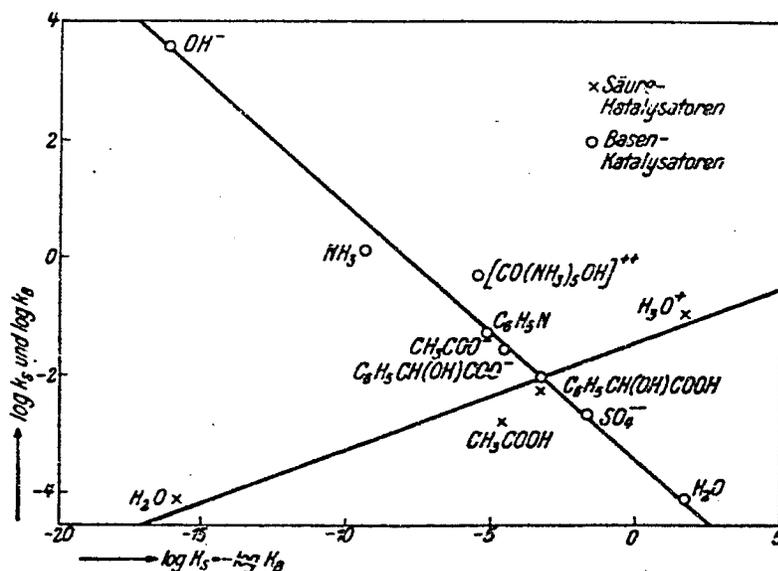


Abb. 1. Katalysekoeffizienten von Säuren und Basen in Abhängigkeit von den Ionisationskonstanten der Säuren für die Mutarotation der Glucose. . .

<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. 49, 2554 (1927).

<sup>2</sup>  $v$  die Reaktionsgeschwindigkeit,  $k$  die Geschwindigkeitskoeffizienten (Katalysekoeffizienten), die eckig geklammerten Symbole Konzentrationen in Molen je Liter Lösung.

Katalysekoeffizienten der Säure mit dem Logarithmus der Ionisationskonstante linear ansteigt. Ebenso ist aus der Abbildung ersichtlich, daß der Logarithmus des Katalysekoeffizienten der Base mit dem Logarithmus des reziproken Wertes der Ionisationskonstante, die die zugehörige (konjugierte) Säure hat ( $K_B = 1/K_S$ ), linear ansteigt.

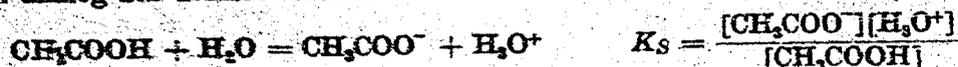
Tabelle 1. Katalysekoeffizienten für 18° C.

Säure	Konjugierte Base	$K_S$	$k_B$	$k_S$
$\text{H}_2\text{O}^1$	$\text{OH}^-$	$1,0 \cdot 10^{-16}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^3$
$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$	$3,2 \cdot 10^{-10}$	---	3,2
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{H}_2\text{O}]^{+++}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{++}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	---	$7,8 \cdot 10^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}^+$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	---	$8,3 \cdot 10^{-2}$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
$\text{HSO}_4^-$	$\text{SO}_4^{--}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	---	$4 \cdot 10^{-2}$
$\text{H}_3\text{O}^{+1}$	$\text{H}_2\text{O}$	$5,6 \cdot 10$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$

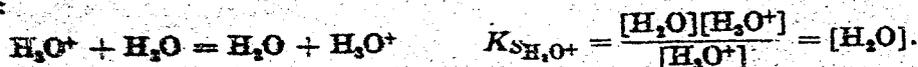
## II. Kinetik der Zwischenreaktionen.

Wie u. a. der Verfasser in seiner Abhandlung „Zwischenreaktionen“<sup>2</sup> an einer Anzahl von Beispielen zeigte, läßt sich eine unermessliche Zahl von Katalysen aus den Teilvorgängen, über die sie verlaufen, verstehen. Die Katalyse kommt dabei in der Weise zustande, daß der Katalysator mit Reaktionspartnern intermediär labile Produkte bildet, die bei weiterer Reaktion die Endprodukte unter Rückbildung des Katalysators geben<sup>3</sup>. Durch den Katalysator werden also neue Reaktionsbahnen geschaffen, wodurch der Umsatz erst ermöglicht, bzw. das Reaktionsende rascher erreicht wird als bei unkatalysiertem Vorgang. Auch den zahlreichen Säure-Basen-Katalysen liegt ein derartiger Mechanismus zugrunde. Die Beziehung zwischen katalytischer Wirksamkeit und Stärke (Lage des Ionisationsgleichgewichtes) der Säure bzw. der Base gibt einen Fingerzeig, daß die Säure-Basen-Katalyse auf die Säure-Basen-Gleichung zurückzuführen ist. Das Substrat empfängt von der Säure ein Proton bzw. gibt an die Base ein Proton ab, dadurch wird das Substrat zu einem instabilen Zwischenion, das in der Folge von Teilvorgängen schließlich die Endprodukte unter Rückgabe bzw. Rücknahme des Protons liefert. J. W. BAKER und E. ROTHSTEIN<sup>4</sup> erweitern diese

<sup>1</sup> Für  $\text{H}_3\text{O}^+$  ist es schwer, ein geeignetes Maß der Säurestärke anzugeben. Es wird formal analog zur Ionisationskonstante einer schwachen Säure, z. B.



gesetzt:



Im Liter Wasser sind 55,5 Mole  $\text{H}_2\text{O}$ , daher wird für  $\text{H}_3\text{O}^+$   $K$  gleich 55,5 gesetzt.  $K_{S_{\text{H}_2\text{O}}}$  ist nach Gleichung  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_{S_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 10^{-16}.$$

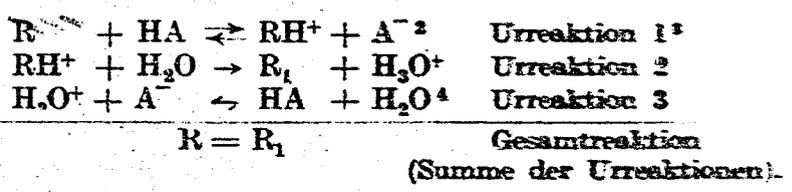
<sup>2</sup> H. SCHMID: Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. SCHWAB, Bd. II, S. 1. Wien: Springer 1940.

<sup>3</sup> Über Reaktionsbeschleunigung durch Wirkungen physikalischer Art (elektrische Kraftfelder der Ionen, Paramagnetismus der Substanzen) siehe zusammenfassende Berichte von R. P. BELL: „Salzeffekte“ und „Lösungsmittelleffekte“. Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. SCHWAB, Bd. II, S. 191, 319. Wien: Springer 1940.

<sup>4</sup> Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. SCHWAB, Bd. II, S. 51. Wien: Springer 1940.

BRÖNSTEDSche Theorie der Säure-Basen-Katalysen. Sie sehen die wesentliche Funktion des Säurekatalysators in der Einführung eines Protons oder einer positiven Ladung in das Substrat, die des Basenkatalysators in der Entfernung eines Protons vom Substrat oder in der Einführung eines Anions in das Substrat. Wie auf S. 52 des Näheren ausgeführt wird, besteht die Wirkungsweise einer Katalysatorbase auf die Esterhydrolyse in der Einführung des Hydroxyions in den Ester. Hier kann also von keiner Entfernung eines Protons vom Substrat im Sinne BRÖNSTEDS, sondern nur von der Einführung eines Anions in das Substrat entsprechend der Formulierung von BAKER und BOSTHELS gesprochen werden.

Es sei im Sinne K. J. PEDERSENS<sup>1</sup> beispielsweise folgendes Reaktionsschema für die Säurekatalyse gegeben:



Da  $RH^+$  ein kurzlebiges Zwischenprodukt ist, kann es nur in so geringer Konzentration auftreten, daß es in der Gesamtreaktion, „Bruttoreaktion“, nicht aufscheint, es kann sich nur bis zu dem entsprechend niedrigen Gehalte des „stationären Zustands“ anreichern, bei dem die Bildungsgeschwindigkeit der Zwischensubstanz ihrer Verbrauchsgeschwindigkeit gleich wird (Stationaritätsprinzip<sup>5</sup>).

Bildungsgeschwindigkeit von  $RH^+$  .....  $k_1 [R][HA]^*$   
 Verbrauchsgeschwindigkeit von  $RH^+$  .....  $k_1' [RH^+][A^-] + k_2 [RH^+]$

daher:  $k_1 [R][HA] = k_1' [RH^+][A^-] + k_2 [RH^+]$ ,

daraus ergibt sich die Konzentration des kurzlebigen Zwischenprodukts:

$$[RH^+] = \frac{k_1 [R][HA]}{k_1' [A^-] + k_2}$$

<sup>1</sup> Trans. Faraday Soc. 34, 237 (1938).  
<sup>2</sup> R Ausgangsprodukt,  $R_1$  Endprodukt, HA Säure,  $\rightleftharpoons$  bedeutet, daß sowohl die Geschwindigkeit der Links-Rechts-Reaktion als auch die der Rechts-Links-Reaktion in Betracht kommt.  
<sup>3</sup> Unter Urreaktion versteht A. SKRABAL [Mh. Chem. 51, 93 (1929)] einen chemischen Umsatz, der in keine weiteren Teilreaktionen mehr zerlegt werden kann. Die stöchiometrischen Gleichungen der Urreaktionen kennzeichnen also den tatsächlichen Verlauf des Umsatzes. Siehe A. SKRABAL: Homogenkinetik. Leipzig: Steinkopff 1941. — Siehe auch H. SCHMID: Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. SCHWARZ, Bd. II, S. 3. Wien: Springer 1940.  
<sup>4</sup>  $\rightleftharpoons$  Zeichen dafür, daß während der Reaktion praktisch ständig Gleichgewicht zwischen den Linksstoffen ( $H_3O^+$  und  $A^-$ ) und den Rechtsstoffen (HA und  $H_2O$ ) herrscht (laufendes Gleichgewicht, Gleichgewicht von Zwischenreaktionen). Siehe H. SCHMID: Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. SCHWARZ, Bd. II, S. 6. Wien: Springer 1940.  
<sup>5</sup> M. BODENSTEIN: Z. physik. Chem. 85, 329 (1915). Letzte Veröffentlichungen: M. BODENSTEIN: IX. Congr. int. Quim. pura apl., Madrid 2, 256 (1934). — J. A. CHRISTIANSEN: Z. physik. Chem., Abt. B 28, 363 (1935). — A. SKRABAL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 228 (1936).  
<sup>6</sup> Eckig geklammerte Symbole bedeuten wirkliche Konzentrationen in Mol pro Liter. Index der Geschwindigkeitskoeffizienten  $k$  bedeutet die Nummer der Urreaktion obigen Schemas, der gestrichene Koeffizient  $k_1'$  bezieht sich auf die Rechts-Links-Reaktion, also auf die Gegenreaktion 1.  
<sup>7</sup> Bei großem Überschuß an Wasser ist dessen Gehalt praktisch konstant.

Die Geschwindigkeit der Bildung des Endprodukts, also die in der Zeiteinheit gebildeten Mole  $R_1$  pro Liter:

$$\frac{d(R_1)}{dt} = k_2[RH^+] = k_2 \frac{k_1[R][HA]}{k_1'[A^-] + k_2}$$

Ist  $k_2 \gg k_1'[A^-]$ , dann wird

$$\frac{d(R_1)}{dt} = k_1[R][HA].$$

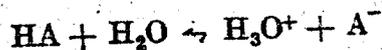
Die Bildungsgeschwindigkeit des Endprodukts ist bei diesem Reaktionsschema gleich der Geschwindigkeit des Protonenübergangs von der Säure HA zum Substrat R. Nach der Geschwindigkeitsgleichung sind unionisierte Säuren Katalysatoren; es liegt „allgemeine“ Säurekatalyse vor.

Es ist vielfach dem Vorurteil zu begehnen, daß die Neutralisation der Säure mit der Base unter allen Umständen unmeßbar rasch vor sich geht; dies trifft für Reaktionen zwischen starken Säuren und starken Basen zu, wenn dabei keine molekularen Umlagerungen stattfinden. In solchen Fällen kann auch mit Hilfe der Strömungsmethode von H. HARTBRIDGE und F. J. ROUGHTON<sup>1</sup> die Reaktionsgeschwindigkeit nicht gemessen werden. Wenn hingegen wenigstens einer der Reaktionspartner „schwach“ ist, kann der Übertritt des Protons meßbar langsam erfolgen.

Ist in der obigen Geschwindigkeitsgleichung hingegen  $k_2 \ll k_1'[A^-]$ , dann wird

$$\frac{d(R_1)}{dt} = k_2 \frac{k_1[R][HA]}{k_1'[A^-]}$$

Nach



ist die Ionisationskonstante der Säure

$$K_S = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

daher ist die Hydroxoniumionkonzentration:

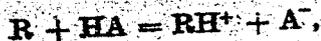
$$[H_3O^+] = K_S \frac{[HA]}{[A^-]}$$

es wird also

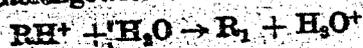
$$\frac{d(R_1)}{dt} = \text{prop. } [R][H_3O^+].$$

<sup>1</sup> Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 104, 376, 395 (1923). — Weitere Arbeiten mit Hilfe der Strömungsmethode von E. BRINER, T. D. STEWART, W. A. NOYES, N. SAKI, R. N. J. SAAL, W. C. BRAY, H. SCHMID, V. K. LA MER, E. BALL, G. A. MILLIKAN, R. BRINKMAN, A. THEIL, H. v. HALBAN, E. A. ŠILOV, K. G. STERN, B. CHANCE und ihren Mitarbeitern: siehe H. SCHMID: Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. SCHWAB, Bd. II, S. 42. Wien: Springer 1940 und B. CHANCE: J. Franklin Inst. 229, 455, 613, 737 (1940).

<sup>2</sup>  $k_1/k_1'$  ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:



$\frac{k_1[R][HA]}{k_1'[A^-]}$  somit die Konzentration von  $RH^+$ , das mit R, HA und  $A^-$  im Gleichgewichte steht. Da dieses Gleichgewicht der zeitbestimmenden Reaktion:



vorgelagert ist, nennt man es vorgelagertes Gleichgewicht oder Vergleichgewicht.

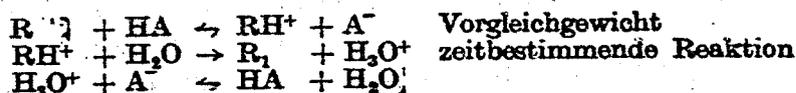
In diesem Falle liegt also spezifische Wasserstoffionenkatalyse vor<sup>1</sup>. Diese Überlegungen erweisen, daß zwischen der allgemeinen Säurekatalyse und der spezifischen Wasserstoffionenkatalyse kein wesentlicher Unterschied besteht. Ganz analoge Beziehungen können bei der allgemeinen Basenkatalyse und der spezifischen Hydroxyionenkatalyse aufgezeigt werden.

Beispiele für allgemeine Säurekatalysen sind Hydrolysen des Äthylorthoacetats, -orthopropionats und -orthocarbonats<sup>2</sup>, des Diazoacetations<sup>3</sup>, Diazoäthylacetations<sup>4</sup> und des Azodicarbonations<sup>5</sup>.

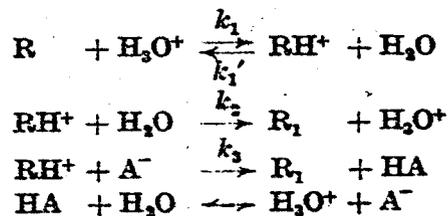
Beispiele für allgemeine Basenkatalysen sind der Zerfall von Nitramid in Stickoxydul und Wasser<sup>6</sup>, die Bromierung von Nitromethan<sup>7</sup>, die Bromierung des Acetoessigesters und der Acetoessigsäure<sup>8</sup>.

Beispiele für allgemeine Säure-Basen-Katalysen, also für Reaktionen, bei denen sowohl allgemeine Säurekatalyse als auch allgemeine Basenkatalyse fest-

<sup>1</sup> Wenn auch in vorliegendem Beispiele ein Reaktionsmechanismus mit Vergleichgewicht (Anm. 2, S. 6):



zur spezifischen Wasserstoffionenkatalyse führt, so ist diese spezifische Katalyse keineswegs in jedem Falle auf ein vorgelagertes Gleichgewicht mit  $RH^+$  zurückzuführen. Für ein Reaktionsschema nach K. F. BONHOEFFER und O. RETZ [Z. physik. Chem., Abt. A 179, 138 (1937)]:



ergibt sich unter Anwendung des Stationaritätsprinzips

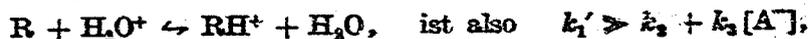
$$\frac{d(R_1)}{dt} = (k_2 + k_3[A^-]) \frac{k_1[R][H_3O^+]}{k_1' + k_2 + k_3[A^-]}$$

Ist

$$k_2 + k_3[A^-] \gg k_1', \quad \text{so ist} \quad \frac{d(R_1)}{dt} = k_1[R][H_3O^+].$$

Bei dieser spezifischen Wasserstoffionenkatalyse tritt also kein Vergleichgewicht mit  $RH^+$  auf. Hier ist die zeitbestimmende Reaktion die Bildungsgeschwindigkeit des Zwischenprodukts  $RH^+$  aus dem Substrat  $R$  und dem Hydroxoniumion.

Besteht hingegen ein vorgelagertes Gleichgewicht



dann ergibt sich die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{d(R_1)}{dt} = \text{prop. } [R][H_3O^+] + \text{prop.}' [R][HA],$$

also die der allgemeinen Säurekatalyse.

<sup>2</sup> J. N. BRÖNSTED, W. F. K. WYNN-JONES: Trans. Faraday Soc. 25, 59 (1929).

<sup>3</sup> C. V. KING, E. D. BOLENGER: J. Amer. chem. Soc. 58, 1533 (1936).

<sup>4</sup> M. DUBOUX, G. PRICE: Helv. chim. Acta 23, 153 (1940).

<sup>5</sup> C. V. KING: J. Amer. chem. Soc. 62, 379 (1940).

<sup>6</sup> J. N. BRÖNSTED und Mitarbeiter: Literatur S. 2.

<sup>7</sup> R. JUNELL: Z. physik. Chem., Abt. A 141, 71 (1929). — K. PEDERSEN: Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 12, 1 (1932).

<sup>8</sup> K. PEDERSEN: Den almindelige Syre-og Basekatalyse. Copenhagen 1932. — J. physik. Chem. 37, 751 (1933); 38, 601 (1934).

gestellt wurde, sind: Mutarotation der Glucose<sup>1</sup>, Halogenierung des Acetons<sup>2</sup>, Depolymerisation von dimerem Dihydroxyaceton<sup>3</sup> und von dimerem Glykolaldehyd<sup>4</sup>.

Spezifische Wasserstoffionkatalysen sind: der Zerfall des Diazoessigesters<sup>5</sup>, die Hydrolyse der Acetale<sup>6</sup>, die Inversion des Rohrzuckers<sup>7</sup>.

Eine spezifische Hydroxylionkatalyse ist der Zerfall des Nitrosotriacetonamins<sup>8</sup>.

Die spezifischen Wasserstoffionkatalysen und Hydroxylionkatalysen sind für die Bestimmung der Konzentrationen des Wasserstoffions bzw. des Hydroxylions von besonderem praktischen Werte.

Die Hydrolyse der Ester wird durch Wasserstoffion und Hydroxylion katalysiert. Eine eingehende Besprechung erfolgt in einem späteren Kapitel (S. 50).

### III. Die BRÖNSTEDSche Beziehung.

Die in Abb. 1 für die Mutarotation der Glucose graphisch dargestellte Beziehung zwischen Katalysekoeffizient und Ionisationskonstante der Säure, bzw. zwischen Katalysekoeffizient der Base und dem reziproken Wert der Ionisationskonstante der der Base konjugierten Säure  $K_B = 1/K_S$ <sup>9</sup> läßt sich in die Gleichung<sup>10</sup> bringen:

$$k_S = G_S \cdot K_S^\alpha$$

$$k_B = G_B \cdot K_B^\beta$$

wobei  $G_S$  bzw.  $G_B$ ,  $\alpha$  bzw.  $\beta$  Konstanten für die gegebene Reaktion in einem bestimmten Lösungsmittel bei festgelegter Temperatur und für Katalysatoren von gleichem Typus sind. Die Exponenten  $\alpha$  und  $\beta$  sind kleiner als 1.<sup>11</sup>

<sup>1</sup> TH. M. LOWBY, G. F. SMITH: J. chem. Soc. [London] 1927, 2539. — J. N. BRÖNSTED, E. A. GUGGENHEIM: J. Amer. chem. Soc. 49, 2554 (1927). — F. H. WESTHEIMER: J. org. Chemistry 2, 431 (1938). — Siehe weiter S. 11 und 41 und C. S. HUDSON: J. Amer. chem. Soc. 29, 1571 (1907); 32, 889 (1910). — U. PRATOLONGO: Rend. Ist. Lombardo Sci. 45, 961 (1912). — C. N. RIEBER: Ber. deutsch. chem. Ges. 55, 3132 (1922); 56, 2185 (1923); 57, 1599 (1924). — R. KUHN, P. JACOB: Z. physik. Chem. 118, 389 (1924). — H. v. EULER, A. ÖLANDER, E. RUDBERG: Z. anorg. allg. Chem. 146, 45 (1925). — TH. M. LOWBY, G. L. WILSON: Trans. Faraday Soc. 24, 681 (1928). — G. F. SMITH: J. chem. Soc. [London] 1936, 1824.

<sup>2</sup> Siehe S. 45.

<sup>3</sup> R. P. BELL, E. C. BAUGHAN: J. chem. Soc. [London] 1937, 1947.

<sup>4</sup> R. P. BELL, J. P. H. HIRST: J. chem. Soc. [London] 1939, 1777.

<sup>5</sup> G. BREIDIG, W. FRAENKEL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 11, 525 (1905). — W. FRAENKEL: Z. physik. Chem. 60, 202 (1907). — E. SPITALSKY: Z. anorg. allg. Chem. 54, 278 (1907). — P. GROSS, H. STEINER, F. KRAUSS: Trans. Faraday Soc. 32, 877 (1936); 34, 351 (1938).

<sup>6</sup> Siehe S. 64.

<sup>7</sup> Siehe S. 27.

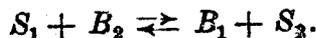
<sup>8</sup> D. A. CLIBBENS, F. FRANCIS: J. chem. Soc. [London] 1912, 2358. — F. FRANCIS, F. H. GEAKE: Ebenda 1918, 1722. — F. FRANCIS, F. H. GEAKE, J. W. ROCHE: Ebenda 1915, 1651. — J. N. BRÖNSTED, C. V. KING: J. Amer. chem. Soc. 47, 2523 (1925).

<sup>9</sup> Siehe J. N. BRÖNSTED: Kem. Maanedst. nord. Handelsbl. kem. Ind. 22, 31 (1941).

<sup>10</sup> J. N. BRÖNSTED, K. PEDERSEN: Z. physik. Chem. 108, 185 (1924).

<sup>11</sup> Nicht nur beim Studium der Mutarotation der Glucose, sondern auch bei der Erforschung des Nitramidzerfalls (Literatur S. 2), der Halogenierung des Acetons (Literatur S. 45) und der Isomerisierung des Nitromethans und -äthans zu den entsprechenden Aciformen [S. H. MARON, V. K. LA MER: J. Amer. chem. Soc. 61, 2018 (1939)] wurde reiches Untersuchungsmaterial gewonnen, das die BRÖNSTEDSche Beziehung bestätigt.

Diese BRÖNSTEDSche Beziehung läßt sich aus dem Reaktionsmechanismus ohne weiteres verstehen<sup>1</sup>. Es sei — wie dies bei der Mutarotation der Glucose der Fall ist —<sup>2</sup> die zeitbestimmende Reaktion die Säure-Basen-Gleichung:



Die Geschwindigkeit des Protonübergangs von  $S_1$  zu  $B_2$  ist:

$$v_{S_1, B_2} = \alpha [S_1][B_2]$$

und die von  $S_2$  zu  $B_1$ :

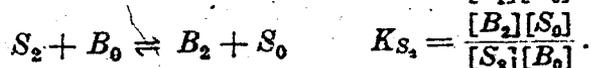
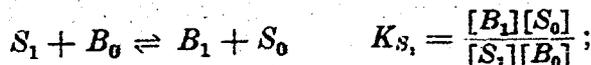
$$v_{S_2, B_1} = \alpha' [S_2][B_1].$$

Im Gleichgewicht sind die beiden Geschwindigkeiten einander gleich:

$$\alpha [S_1][B_2] = \alpha' [S_2][B_1];$$

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{[S_2][B_1]}{[S_1][B_2]} = K.$$

Wie im Folgenden gezeigt wird, ist die Gleichgewichtskonstante  $K$  außerdem das Verhältnis der Stärke der Säure  $S_1$  zu der der Säure  $S_2$ . Um die Stärke der Säuren  $S_1$  und  $S_2$  miteinander vergleichen zu können, sind deren Gleichgewichte mit der gleichen Base (Standardbase)  $B_0$  zu ermitteln.



Das Verhältnis der Säurestärken  $K_{S_1}$  und  $K_{S_2}$  ist gegeben durch:

$$\frac{K_{S_1}}{K_{S_2}} = \frac{[B_1][S_2]}{[S_1][B_2]} = K = \frac{\alpha}{\alpha'}.$$

Wenn nun bei gleichem Säure-Basen-Paar  $S_2$ ,  $B_2$  das Säure-Basen-Paar  $S_1$ ,  $B_1$  mit steigender Stärke der Säure  $S_1$  und dementsprechend mit fallender Stärke der Base  $B_1$  geändert wird, dann steigt offenbar die Geschwindigkeit  $v_{S_1, B_2}$  und damit  $\alpha$  und fällt die Geschwindigkeit  $v_{S_2, B_1}$  und dementsprechend  $\alpha'$ . Da bei gleichbleibendem  $S_2$  der Quotient  $\alpha/\alpha'$  proportional  $K_{S_1}$  ist, muß mit fallendem  $\alpha'$   $\alpha$  langsamer als  $K_{S_1}$  ansteigen, also

$$\alpha = G_{B_2} K_{S_1}^\alpha,$$

wobei  $\alpha$  ein echter Bruch und  $G_{B_2}$  für das gegebene Substrat ( $B_2$ ), für das vorliegende Lösungsmittel und für die gegebene Temperatur eine Konstante ist.

Da  $K_S = 1/K_B$  ist<sup>3</sup>, kann die Gleichung

$$K_{S_1}/K_{S_2} = \alpha/\alpha'$$

auch in der Form:

$$K_{B_1}/K_{B_2} = \alpha/\alpha'$$

dargestellt werden. Daraus ergibt sich in analoger Weise

$$\alpha' = G_{S_2} \cdot K_{B_1}^\beta.$$

Infolge der Proportionalität zwischen  $K_{S_1}$  und  $\alpha/\alpha'$  bei gleichbleibendem  $S_2$  läßt sich nach Einführung des gewonnenen Ausdrucks für  $\alpha$  und  $\alpha'$  in den Quotienten  $\alpha/\alpha'$  die Beziehung:

$$\alpha + \beta = 1$$

gewinnen.

Auf Grund der gewonnenen Anschauung über den Mechanismus der Säure-Basen-Katalyse ist zu schließen, daß bei verschiedenen Reaktionen mit der

<sup>1</sup> K. J. PEDERSEN: J. physico. Chem. 38, 581 (1934); Trans. Faraday Soc. 84, 237 (1938). <sup>2</sup> Siehe S. 45. <sup>3</sup> Siehe S. 4.

gleichen Säure (bzw. Base) als Katalysator die Geschwindigkeit eine Funktion der Basen- (bzw. Säure-) Stärke des Substrats ist. Unter dieser Voraussetzung ist an Stelle der besprochenen BRÖNSTEDSchen Beziehung deren verallgemeinerte Form<sup>1</sup> zu setzen:

$$k = GK_S^\alpha \cdot K_B^\beta,$$

wo  $K_S$  die Stärke des Säurekatalysators (bzw. des sauren Substrats) und  $K_B$  die Stärke des basischen Substrats (bzw. des basischen Katalysators) und  $G$  eine Funktion des Lösungsmittels und der Temperatur ist. Die direkte Bestimmung der Säure- bzw. Basenstärke des Substrats wäre von prinzipieller Bedeutung. Bei Gültigkeit der alsdann der Überprüfung zugänglichen Formel könnte nach Festlegung der Werte von  $G$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  auf Grund der Kenntnis der „thermodynamischen“ Säure-Basen-Stärke von Substrat und Katalysator der Katalysekoeffizient berechnet werden. Leider ist die Kenntnis der Säure-Basen-Stärke der für Säure-Basen-Katalysen in Betracht kommenden Substrate bisher eine sehr mangelhafte, in erster Linie aus dem Grunde, weil die Substrate gewöhnlich so schwache Säuren bzw. Basen sind, daß die üblichen Verfahren zur Messung ihrer Ionisationskonstanten versagen<sup>2</sup>. Ein Beispiel, wie sehr die katalytische Wirksamkeit eines basischen Katalysators von der Säurestärke des Substrats abhängt, ist die *Mutarotation der Glucose, Lactose und Tetramethylglucose*. Die Ionisationskonstanten der Glucose und Lactose in wässriger Lösung sind bekannt, die der Glucose ist  $6,6 \cdot 10^{-13}$ , die der Lactose  $6,0 \cdot 10^{-13}$ .<sup>3</sup> Die Ionisationskonstante der Tetramethylglucose ist wegen der der Abdissoziation des Protons entgegenwirkenden Methylgruppen offenbar noch viel kleiner als die der Glucose und Lactose. Nach obiger Formel ist ein Abfall der Katalysekoeffizienten des basischen Katalysators in der Reihenfolge: Glucose, Lactose, Tetramethylglucose zu erwarten. Die Meßresultate von Th. M. LOWRY und G. L. WILSON<sup>4</sup> bestätigen diese Folgerung. Glucose ...  $k_{OH^-} = 8000$ , Lactose ...  $k_{OH^-} = 5000$ , Tetramethylglucose ...  $k_{OH^-} = 1600$  (Temperatur: 20° C).

Für mehrbasische Säuren und für Basen, die mehr als ein Proton aufzunehmen vermögen, gilt die BRÖNSTEDSche Beziehung, die durch die *statistischen Faktoren* erweitert wurde. Vergleichen wir beispielsweise die einbasische Säure  $CH_2(CH_2)_nCOOH$  mit der zweibasischen  $COOH(CH_2)_nCOOH$ , wobei  $n$  so groß sein möge, daß sich die beiden Carboxylgruppen praktisch nicht beeinflussen. Infolge des gleichen Bestrebens der beiden Carboxylgruppen, Wasserstoffionen abzuspalten, ist offenbar die Ionisationskonstante erster Stufe der zweibasischen Säure  $K_S'$  doppelt so groß wie die der einbasischen Säure. Die Häufigkeit, mit der das Substrat mit der Carboxylgruppe zusammentrifft, ist bei der zweibasischen Säure doppelt so groß wie bei der einbasischen Säure. Daher steht auch der Katalysekoeffizient der zweibasischen Säure zum Katalysekoeffizienten der einbasischen Säure im Verhältnis 2:1.

Setzen wir in die Beziehung für die einbasische Säure  $k_S = G_S \cdot K^\alpha$  die Werte für die zweibasische Säure ein, so erhalten wir also:

$$\frac{k_S'}{2} = G_S \left( \frac{K}{2} \right)^\alpha.$$

<sup>1</sup> Siehe R. P. BELL: Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. SCHWAB, Bd. II, S. 247. Wien: Springer 1940.

<sup>2</sup> Messungen an sehr schwachen Säuren siehe L. P. HAMMETT: Chem. Reviews 19, 61 (1933). — I. A. FLEXNER, L. P. HAMMETT, A. DRINGWALL: J. Amer. chem. Soc. 57, 2103 (1935).

<sup>3</sup> L. MICHAELIS, P. RONA: Biochem. Z. 49, 232 (1913).

<sup>4</sup> Trans. Faraday Soc. 24, 833 (1928).

Allgemein gilt für ein Säure-Basen-Paar, bei welchem die Säure  $p$  gleichstark gebundene Protonen<sup>1</sup> abzugeben vermag und die Base  $q$  unter sich gleiche Stellen<sup>1</sup> für die Aufnahme der Protonen hat, die BRÖNSTEDSche Beziehung<sup>2</sup>

$$\frac{k_S}{p} = G_A \left( \frac{q}{p} K_S \right)^n,$$

$$\frac{k_B}{q} = G_B \left( \frac{p}{q} K_B \right)^s.$$

Inwieweit sich beispielsweise die Wirkungsweise der verschiedensten Basenkatalysatoren auf die Mutarotation der Glucose durch die BRÖNSTEDSche Beziehung unter einen Hut bringen läßt, zeigt nachstehender Vergleich der von

Tabelle 2. Katalysatkoeffizienten der Mutarotation der Glucose.

Katalysator	$p$	$q$	$K_B$	$10^2 k_B$	
				beobachtet	berechnet
Wasser	1	1	$1,8 \cdot 10^{-2}$	0,096	0,066
Betain	1	2	$6,66 \cdot 10$	2,7	2,7
Dimethylglycin	1	2	$7,14 \cdot 10$	3,5	2,8
Prolin	1	2	$7,69 \cdot 10$	3,2	2,8
SO <sub>4</sub> <sup>---</sup>	1	4	$7,69 \cdot 10$	4,0	3,9
Arginin-HCl	1	2	$8,33 \cdot 10$	5,5	3,0
Lysin-HCl	1	2	$1,20 \cdot 10^2$	6,2	3,5
Sarkosin	1	2	$1,35 \cdot 10^2$	5,5	3,6
<i>p</i> -Benzbetain	1	2	$2,56 \cdot 10^2$	6,0	4,6
Cyanacetation	1	2	$2,85 \cdot 10^2$	3,8	4,8
Chloracetation	1	2	$7,14 \cdot 10^2$	5,4	6,7
<i>o</i> -Chlorbenzoation	1	2	$7,69 \cdot 10^2$	6,4	7,1
Salicylation	1	2	$10^3$	4,6	8,0
Mandelsäureanion	1	2	$2,33 \cdot 10^3$	10,8	10,3
$\alpha$ -Alanin	1	2	$3,13 \cdot 10^3$	15,9	13,0
Formiätion	1	2	$4,76 \cdot 10^3$	16,5	15
Hippursäureanion	1	2	$6,25 \cdot 10^3$	11,2	16
Asparaginsäureanion	2	2	$6,66 \cdot 10^3$	23,5	24
Glykolation	1	2	$6,66 \cdot 10^3$	13,7	17
<i>o</i> -Methylbenzoation	1	2	$7,69 \cdot 10^3$	12,2	18
[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> OH] <sup>++</sup>	6	1	$7,69 \cdot 10^3$	(410) <sup>4</sup>	(25)
Benzoation	1	2	$1,54 \cdot 10^4$	15,2	23
Glutaminsäureanion	2	2	$1,67 \cdot 10^4$	25	32
Phenylacetation	1	2	$1,89 \cdot 10^4$	20,0	26
Acetation	1	2	$5,55 \cdot 10^4$	26,5	38
Chinolin	1	1	$7,14 \cdot 10^4$	30	18
Propionation	1	2	$7,70 \cdot 10^4$	28,1	44
Trimethylacetation	1	2	$1,06 \cdot 10^5$	31,4	50
Pyridin	1	1	$1,35 \cdot 10^5$	82	36
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> OH] <sup>++</sup>	1	1	$5,0 \cdot 10^5$	(780) <sup>4</sup>	(60) <sup>4</sup>
$\alpha$ -Picolin	1	1	$2,38 \cdot 10^6$	52	87
Histidin	1	2	$1,61 \cdot 10^6$	205	144

<sup>1</sup> Näheres über die Festsetzung von  $p$  und  $q$  siehe R. P. BELL: Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G. M. SCHWAB, Bd. II, S. 230. Wien: Springer 1940.

<sup>2</sup> J. N. BRÖNSTED: Chem. Reviews 5, 322 (1928).

<sup>3</sup>  $K_{H_2O} = 1/K_{H_3O^+} = 1/55,5$ , siehe S. 4.

<sup>4</sup> Wie K. PEDERSEN [J. phys. Chem. 38, 581 (1934)] zeigte, läßt sich die große Diskrepanz zwischen dem nach der Gleichung:

$$\frac{k_B}{q} = 3,3 \cdot 10^{-1} \left( \frac{p}{q K_S} \right)^{0,40}$$

berechneten und dem gemessenen Werte des Katalysatkoeffizienten auf die hohe positive Ladung des Katalysators zurückführen.

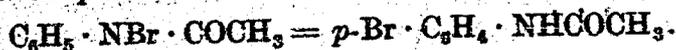
J. N. BRÖNSTED und E. A. GUGGENHEIM<sup>1</sup> und von F. H. WESTHEIMER<sup>2</sup> bei 18° C bestimmten Katalysekoeffizienten<sup>3</sup> mit den nach der Formel:

$$\frac{k_B}{q} = 3,3 \cdot 10^{-4} \left( \frac{p}{q} K_B \right)^{0,40}$$

berechneten Werten in Tabelle 2.

#### IV. Nichtwässrige Lösungsmittel.

Daß die BRÖNSTEDSche Beziehung auch für andere Lösungsmittel als Wasser gilt, zeigt beispielsweise die allgemeine Säurekatalyse der *Umlagerung von N-Bromacetanilid in p-Bromacetanilid in Chlorbenzol*<sup>4</sup>.



Während Wasser ein Lösungsmittel ist, das als Protongeber (Säure) oder als Protonnehmer (Base) wirken kann, ist Chlorbenzol am „protolytischen“ Gleichgewicht nicht beteiligt, es ist ein „aprotisches“ Lösungsmittel. Da Säuren und Basen in derartigen Lösungsmitteln keine dem Hydroxoniumion und dem Hydroxylion entsprechenden Ionen liefern, tritt unter diesen Bedingungen ausschließlich die katalytische Wirksamkeit ihrer unionisierten Molekeln in Erscheinung. In dieser Hinsicht ist die kinetische Untersuchung wesentlich einfacher als bei Lösungsmitteln mit Säure- oder Basencharakter, sie wird aber durch beträchtliche Dipolwirkungen der Molekeln und durch erhebliche Assoziation der Molekeln infolge der niedrigen Dielektrizitätskonstante des Mediums wesentlich komplizierter. Es besteht daher in vielen Fällen keine lineare Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Katalysatorkonzentration. So ist die Geschwindigkeit der Umlagerung von N-Bromacetanilid bei konstanter Substratkonzentration:

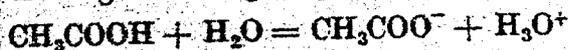
$$v = k [\text{Katalysator}] - k_1 [\text{Katalysator}]^2.$$

Erst bei hochverdünnter Lösung wird die Geschwindigkeit der Katalysatorkonzentration proportional:

$$v = k [\text{Katalysator}].$$

Zum Vergleich verschiedener Katalysatoren dienen die auf die Katalysatorkonzentration 0 extrapolierten Katalysekoeffizienten  $k$ .

Bei Lösungsmitteln mit Basen- bzw. Säurecharakter wird die Stärke der gelösten Säure (bzw. Base) im allgemeinen auf das Lösungsmittel bezogen, z. B. bei wässriger Lösung der Essigsäure:



<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. 49, 2554 (1927).

<sup>2</sup> J. org. Chemistry 2, 431 (1938).

<sup>3</sup> Siehe auch R. P. BELL: Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. SCHWAB, Bd. II, S. 234. Wien: Springer 1940.

<sup>4</sup> R. P. BELL: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 143, 377 (1934); J. chem. Soc. [London] 1936, 1154. — R. P. BELL, S. R. V. H. LEVINGE: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 151, 211 (1935). — Andere Arbeiten von R. P. BELL und Mitarbeitern auf dem Gebiete nichtwässriger Lösungsmittel: R. P. BELL, J. F. BROWN: J. chem. Soc. [London] 1933, 1520. — R. P. BELL, O. M. LIDWELL, M. W. VAUGHAN-JACKSON: Ebenda 1936, 1792. — R. P. BELL, E. F. CALDIN: Ebenda 1938, 382. — R. P. BELL, O. M. LIDWELL, J. WRIGHT: Ebenda 1938, 1861. — R. P. BELL, P. V. DANCKWERTS: Ebenda 1939, 1774. — R. P. BELL: Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. SCHWAB, Bd. II, S. 237. Wien: Springer 1940. — Siehe auch R. P. BELL: Trans. Faraday Soc. 34, 229 (1938); Ann. Rep. Progr. Chem. 36, 33 (1940). — Siehe auch L. L. FELLINGER, L. F. AUDRIETH: J. Amer. chem. Soc. 60, 579 (1938). — CH. SLOBUTSKY, L. F. AUDRIETH: Trans. Illinois State Acad. Sci. 29, 105 (1936). — S. LIOTTA, V. K. LA MER: J. Amer. chem. Soc. 60, 1967 (1938).

ist die Ionisationskonstante der Säure in wässriger Lösung:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K.$$

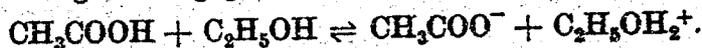
Bei aprotischen Lösungsmitteln hingegen muß die Stärke der gelösten Säure und Base auf ein gewähltes Standard-Säure-Basen-Paar im betreffenden Medium bezogen werden.

$$S + B_0 = B + S_0$$

$$K_S = \frac{[S_0][B]}{[S][B_0]}$$

Zahlreiche Untersuchungen<sup>1</sup> ergaben, daß für Säuren von gleichem Typus — auf das gleiche Standard-Säure-Basen-Paar bezogen — die Stärke nahezu unabhängig vom Lösungsmittel ist. Im Einklange mit dieser Gesetzmäßigkeit und der BRÖNSTED-schen Beziehung steigen die Logarithmen der Katalysekoeffizienten für die Umlagerung des N-Bromacetanilids in Chlorbenzol mit dem Logarithmus der Ionisationskonstante der Säure in wässriger Lösung linear an (Abb 2).

Hat das nichtwässrige Lösungsmittel sauren oder basischen Charakter, so hat es bei den Säuren-Basen-Katalysen Anteil als Katalysator. Bei diesen Lösungsmitteln ist es so wie beim Lösungsmittel Wasser zweckmäßig, die Stärke der zugefügten Katalysatorsäuren bzw. -basen auf das Lösungsmittel zu beziehen. Die Stärke der Essigsäure in alkoholischer Lösung ist dementsprechend durch das Säure-Basen-Gleichgewicht gegeben:



Die Gesetzmäßigkeiten in diesen nichtwässrigen Lösungen sind ganz analog denen in wässriger Lösung. Dies zeigen beispielsweise die Untersuchungen von BRÖNSTED und seinen Mitarbeitern<sup>2</sup> über die allgemeine Basenkatalyse des Nitramidzerfalls in Isoamylalkohol und *m*-Kresol. Nachstehende Tabelle 3 gibt

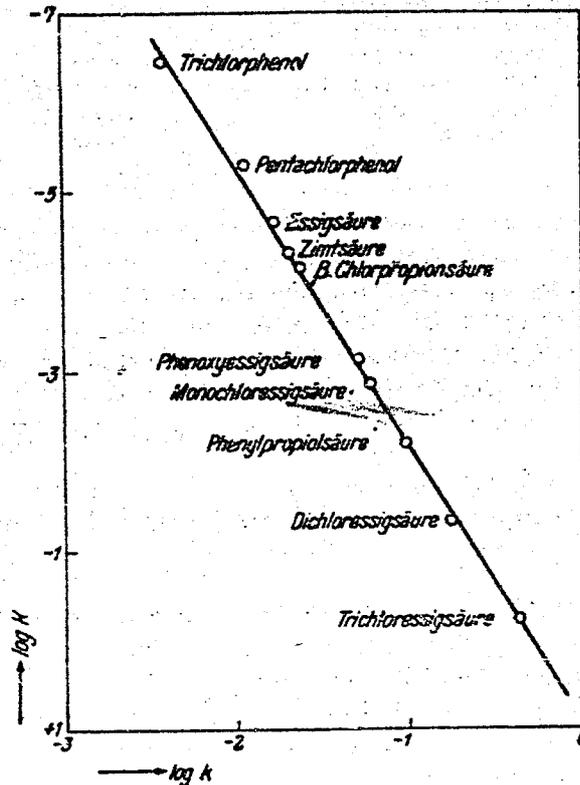


Abb. 2. Abhängigkeit der Katalysekoeffizienten der Säuren für die Umlagerung des N-Bromacetanilids in Chlorbenzol von den Ionisationskonstanten der Säuren in wässriger Lösung.

<sup>1</sup> H. GOLDSCHMIDT, C. GÖRBITZ, H. HOUGEN, K. PAHLE: Z. physik. Chem. 99, 116 (1921). — N. BJERRUM, E. LARSSON: Ebenda 127, 358 (1927). — J. N. BRÖNSTED: Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 2049 (1928). — A. HANTZSCHE, W. VOIGT: Ebenda 62, 970 (1929). — V. K. LA MER, H. C. DOWNES: J. Amer. chem. Soc. 53, 888 (1931). — W. L. BRIGHT, H. T. BRISCOE: J. phys. Chem. 37, 787 (1933). — J. O. HALFORD: J. Amer. chem. Soc. 55, 2272 (1933). — M. KILPATRICK jr., M. L. KILPATRICK: Chem. Reviews 13, 151 (1933). — J. N. BRÖNSTED, A. DELBANCO, A. TOVBORG-JENSEN: Z. physik. Chem., Abt. A 169, 361 (1934). — F. H. VERHOEK: J. Amer. chem. Soc. 58, 2577 (1936). — R. B. MASON, M. KILPATRICK: Ebenda 59, 572 (1937). — D. C. GRIFFITHS: J. chem. Soc. [London] 1933, 818.

<sup>2</sup> J. N. BRÖNSTED, J. E. VANCE: Z. physik. Chem., Abt. A 163, 240 (1933). — J. N. BRÖNSTED, A. L. NICHOLSON, A. DELBANCO: Ebenda 169, 379 (1934).

einen Überblick über die Katalysekoeffizienten dieser Reaktion in den Lösungsmitteln Wasser, *m*-Kresol und Isoamylalkohol.

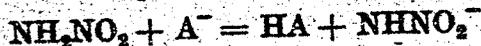
Tabelle 3. Katalysekoeffizienten des Nitramidzerfalls in verschiedenen Lösungsmitteln.

Katalysator	Wasser (Dielektrizitätskonstante 80)	<i>m</i> -Kresol (Dielektrizitätskonstante 13)	Isoamylalkohol (Dielektrizitätskonstante 5,7)
<i>p</i> -Chloranilin .....	0,21	0,045	0,0092
Anilin .....	0,54	0,146	0,033
<i>p</i> -Toluidin .....	1,16	0,33	0,098
Dichloracetation .....	0,0007	0,0118	0,063
Salicylation .....	0,021	0,41	2,02
Benzoation .....	0,19	5,4	17,0

Es läßt sich ein Zusammenhang zwischen Wirksamkeit des Katalysators und Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels erkennen, und zwar steigt die Wirksamkeit ungeladener Katalysatoren mit steigender Dielektrizitätskonstante, während die der Anionen-katalysatoren absinkt. Die zwischenzeitliche Entstehung elektrischer Ladungen beim Protonenübergang vom ungeladenen Nitramid zum ungeladenen Katalysator



wird offenbar durch ein Medium hoher Dielektrizitätskonstante begünstigt. Dagegen wird die Neutralisierung der Ladung des Anions durch Anlagerung des Protons



durch ein derartiges Medium hintangehalten.

Bei der besprochenen Umlagerung des N-Bromacetanilids<sup>1</sup> zeigt sich hingegen kein Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Dielektrizitätskonstante des Mediums. BELL führt diese undurchsichtigen Ergebnisse auf die bereits erwähnten Assoziationserscheinungen der Molekeln in derartigen Lösungsmitteln zurück.

Die Zwischenreaktionstheorie der Katalyse läßt erwarten, daß es auch Reaktionen gibt, bei welchen ganz bestimmte Katalysator-Säuren bzw. -Basen an den Zwischenreaktionen beteiligt sind, bei deren Katalysen also nicht der Säure- oder Basencharakter, sondern der individuelle Charakter des Katalysators entscheidend ist. In diesen Fällen herrscht dementsprechend keine Beziehung zwischen Katalysekoeffizienten und Stärke der Säure bzw. Base. Diese Reaktionen können also nicht zu den Säure-Basen-Katalysen im eigentlichen Sinne gezählt werden. Ein Beispiel ist die Hydrolyse der Säureanhydride, die durch Wasserstoffion und besonders stark durch Basen, wie Hydroxylion und bestimmte Anionen organischer Säuren katalysiert wird, ohne daß ein Zusammenhang zwischen katalytischer Wirksamkeit und „Stärke“ der Basen zu erkennen ist<sup>2</sup>.

### V. Elektronenmechanismus der Säure-Basen-Katalyse.

War bisher der Mechanismus der Säure-Basen-Katalysen nur in seinen äußeren Umrissen skizziert worden, so sollen nun detaillierte Reaktionsbilder über die intermediäre Abspaltung und Anlagerung der Protonen und Hydroxylionen bei organischen Molekeln zur Darstellung gebracht werden.

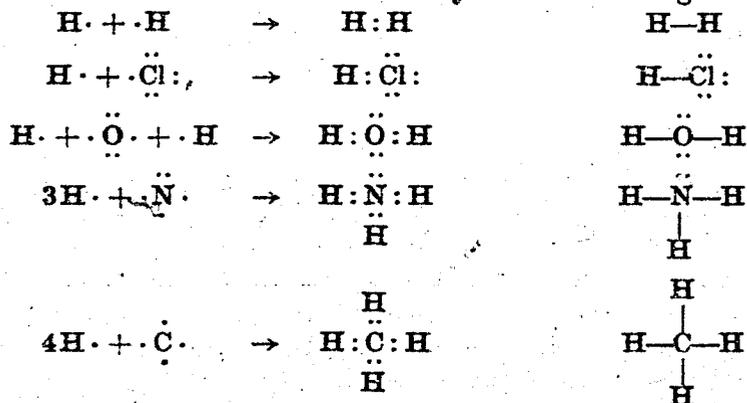
<sup>1</sup> B. P. BELL: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 148, 377 (1934).

<sup>2</sup> M. KILPATRICK: J. Amer. chem. Soc. 50, 2891 (1928); 52, 1410 (1930). — M. KILPATRICK, M. L. KILPATRICK: Ebenda 52, 1418 (1930). — Weitere Literatur siehe S. 25.

1. Elektronenformeln.

Zu diesem Behufe bedienen wir uns der Elektronenformeln. In diesen stellt der „Valenzstrich“ zwischen zwei Atomen (z. B. C—C) ein Elektronenpaar dar, das den beiden Atomen gemeinsam ist<sup>1</sup>. Diese beiden „anteiligen“ Elektronen unterscheiden sich nach dem Atommodell von RUTHERFORD, BOHR, SOMMERFELD dadurch voneinander, daß ihre Rotation um die eigene Achse, der Drall oder Spin entgegengesetzt gerichtet ist. Nach der Wellenmechanik<sup>2</sup> treten zwischen Elektronen entgegengesetzten Spins große Anziehungskräfte kurzer Reichweite, die sogenannten Austauschkräfte, auf. Diese Bindung durch Austauschkräfte eines Elektronenpaares mit „Spinkompensation“ ist eine echte Atombindung<sup>3</sup>. Das Symbol der chemischen Bindung, der Valenzstrich, hat erst durch die Quantenmechanik „Substanz erhalten“<sup>4</sup>. Beim Zusammentritt der Atome zu einer chemischen Bindung sind die Atome bestrebt, ihre für chemische Umsätze maßgebliche äußerste Elektronenschale auf die Elektronenzahl des im periodischen System folgenden Edelgases zu bringen<sup>5</sup>. Das Wasserstoffatom hat demnach die Tendenz, die Elektronenzahl des Heliums 2, die anderen Atome haben das Bestreben, die Elektronenzahl 8, die den übrigen Edelgasen zukommt, zu erreichen. Nachstehende Beispiele mögen dieses „Oktett“-prinzip bei chemischen Bindungen veranschaulichen<sup>6</sup>. Dabei sind die Außen-  
elektronen durch Punkte dargestellt.

Unter Anwendung des vorher vereinbarten Symbols für anteilige Elektronenpaare:



EISTERT<sup>7</sup> bezeichnet auch die nichtanteiligen Elektronenpaare, also die einamen Elektronenpaare, mit einem Strich, und zwar mit einem Strich, der die

<sup>1</sup> Siehe B. EISTERT: Tautomerie und Mesomerie, S. 16. Stuttgart: F. Enke 1938.

<sup>2</sup> Siehe z. B. E. HÜCKEL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 752 (1937).

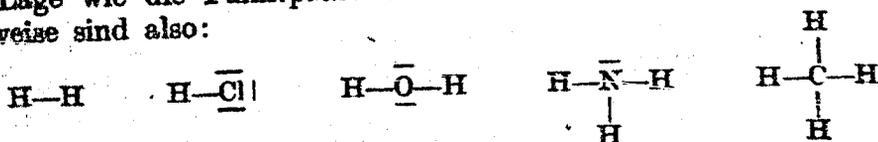
<sup>3</sup> Zum Unterschied von der echten Atombindung ist die zwischen Ionen wirkende Kraft keine chemische Bindungskraft, sondern die COULOMBSche Kraft. Man spricht daher nach EISTERT (a. a. O.) besser von einer Ionenbeziehung als von einer Ionenbindung.

<sup>4</sup> R. ROBINSON: Versuch einer Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen. Übersetzt von M. WRESCHNER. Stuttgart: F. Enke 1932.

<sup>5</sup> W. KOSSEL: Ann. Physik 49, 229 (1916). — G. N. LEWIS: Valence and the structure of Atoms and Molecules. Übersetzt von G. WAGNER und H. WOLFF. Braunschweig: Friedr. Vieweg 1927.

<sup>6</sup> In anderer Form tritt das Oktettprinzip bei der Ionenbeziehung in Erscheinung. Im Kochsalz beispielsweise gibt das Natriumatom sein einziges Valenzelektron an das Chloratom mit sieben äußeren Elektronen ab, das sich bildende Natriumkation hat die Elektronenkonfiguration des Edelgases Neon, das im periodischen System vor dem Natrium steht, und das Chloranion die des Edelgases Argon, das auf das Chlor folgt. a. a. O. S. 16.

gleiche Lage wie die Punktpaare einnimmt; die Elektronenformeln in dieser Schreibweise sind also:



Der Einfach halber werden in der Regel die einsamen Elektronen in den Elektronenformeln nicht eigens zur Darstellung gebracht, so daß also bei dieser Schreibweise die üblichen Symbole für die Atome (H, O, C) die betreffenden Atome abzüglich der anteiligen Elektronen bedeuten.

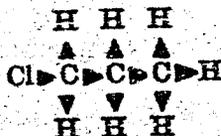
## 2. Induktive Effekte.

Sind die beiden miteinander verbundenen Atome verschieden, so ist das anteilige Elektronenpaar demjenigen Atomkern mehr zugeordnet, der die größere Elektronenaffinität besitzt. Das Symbol dafür ist ein Bindestrich, der sich gegen das Atom verstärkt, dem das Elektronenpaar mehr zugehört, z. B.  $\text{C} \blacktriangleleft \text{Cl}$ . Die Elektronenaffinität ist im allgemeinen um so größer, je größer die positive Ladung des Atomkerns ist. Die elektrischen Ladungen sind demnach auf die beiden Atome unsymmetrisch verteilt, das Atompaar ist ein Dipol<sup>1</sup>. Da in vorliegendem Beispiel das Chloratom die größere Kernladungszahl<sup>2</sup> besitzt, die bekanntlich mit der Ordnungszahl im periodischen System identisch ist, gehört das anteilige Elektronenpaar der Atombindung  $\text{C} \blacktriangleleft \text{Cl}$  mehr dem Chlor als dem Kohlenstoff an; das Chloratom ist daher in dem Molekelverband negativ, das Kohlenstoffatom demgemäß positiv geladen, was durch folgende Bezeichnung zum Ausdruck gebracht wird:



Die Polarität kann noch durch Induktion anderer elektrisch geladener Teilchen, die in der nächsten Umgebung des Dipols sind, verstärkt werden. Die polarisierte Bindung nimmt eine Mittelstellung zwischen der Atombindung und der Ionenbeziehung ein. Diese „Quasi“-ionen der polarisierten Molekel nennt man nach H. MEERWEIN<sup>3</sup> Kryptoionen. Sie spielen bei chemischen Umsetzungen in Lösungen eine bedeutende Rolle<sup>4</sup>. Die elektrische Unsymmetrie macht sich nicht nur unmittelbar bei dem betreffenden Dipol geltend, sondern setzt sich mit Hilfe der elektrostatischen Induktion durch die Molekel fort<sup>5</sup>; wir können von einem Elektronenzug sprechen, den das „Schlüssel“-atom (hier Chlor) ausübt.

Zum Beispiel:



Außerdem kann die elektrische Unsymmetrie des Dipols den „alternierend induktiven“ Effekt hervorrufen<sup>6</sup>: Die stärkere Bindung der Elektronen an das

<sup>1</sup> P. DEBYE: Polare Molekeln. Leipzig: S. Hirzel 1929.

<sup>2</sup> Kernladungszahl von Chlor 17, von Kohlenstoff 6.

<sup>3</sup> Liebigs Ann. Chem. 455, 227 (1927).

<sup>4</sup> Siehe z. B. K. A. COOPER, E. D. HUGHES: J. chem. Soc. [London] 1937, 1183. — E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD, A. D. SCOTT: Ebenda 1937, 1271. — J. KENYON, S. M. PARTRIDGE, H. PHILLIPS: Ebenda 1937, 207. — C. L. ARCUS, M. P. BALFE, J. KENYON: Ebenda 1938, 485.

<sup>5</sup> Siehe W. KOSSEL: Ann. Physik (4) 49, 229 (1916). — CH. K. INGOLD: Chem. Reviews 15, 225 (1934).

<sup>6</sup> W. O. KERMACK, R. ROBINSON: J. chem. Soc. [London] 1922, 431. — F. ARNDT, B. EISENBERG: Ber. dtch. chem. Ges. 68, 195 (1935). — B. EISENBERG: Tautomerie und Mesomerie. s. a. O.

Schlüsselatom bewirkt eine Lockerung aller Elektronen des mit dem Schlüsselatom verbundenen Atoms; diese verringerte Elektronenaffinität des Atoms hat wieder verstärkte Elektronenaffinität des nächsten Atoms im Molekelverband zur Folge usw.

Zum Beispiel:

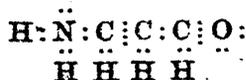


Die elektrostatische Induktion wirkt durch den Raum, der alternierend-induktive Effekt pflanzt sich hingegen durch das Elektronensystem selbst fort<sup>1</sup>. Außer diesen beiden Erscheinungsformen ist noch die räumliche Wirkung der Substituenten in Rechnung zu ziehen. Es ist also zu erwarten, daß der Substituenteneinfluß nur dann durchsichtig ist, wenn einer der obengenannten Effekte vorherrschend ist.

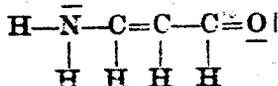
### 3. Elektromerer Effekt.

Im Gegensatz zu der beschriebenen Elektronenverschiebung, bei der die Elektronen in ihrem Oktett verbleiben, treten bei der „elektromeren“ Verschiebung Elektronen aus einem Oktett in ein anderes über, was eine weitere Elektronenwanderung zur Folge hat.

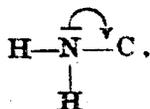
Wird beispielsweise bei dem Aldehyd



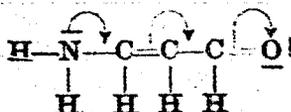
bzw. in der anderen Schreibweise:



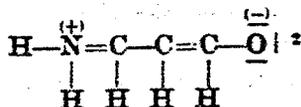
das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs anteilig, was durch einen Pfeil zum Ausdruck gebracht werden soll:



so geht unter Aufrechterhaltung der Oktetts folgende elektromere Verschiebung (Bindungsverschiebung) vor sich:



was zur Bildung des Dipols:

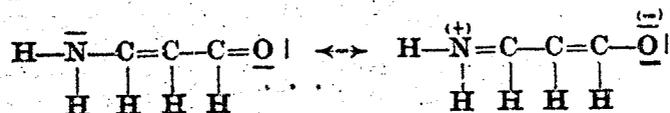


führt. Ausgangsprodukt und Endprodukt unterscheiden sich nur in der Elektronenverteilung, nicht in der Atomkonfiguration. Die beiden Strukturformeln

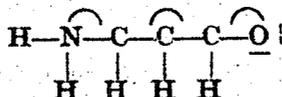
<sup>1</sup> Nach INGOLD ist die elektrostatische Induktion in den meisten Fällen ausschlaggebend, da der durch die Bindungselektronen wirkende Effekt über mehr als 2 Bindungen sehr stark absinkt. R. GANE, CH. K. INGOLD: J. chem. Soc. [London] 1929, 1692. Siehe dagegen die unter Anm. 6, S. 16 angegebene Literatur.

<sup>2</sup> Der elektromere Effekt wird als positiv (+E) bezeichnet, wenn im benachbarten System eine Elektronenanhäufung bewirkt wird, und im entgegengesetzten Falle als negativ; daher hat hier die Aminogruppe einen positiven und die Carbonylgruppe einen negativen elektromeren Effekt.

sind als Grenzformeln anzusehen; da es sich nur um Elektronenverschiebung handelt, sind alle Stadien zwischen den Grenzzuständen möglich. Die wirkliche Elektronenverteilung der Molekel liegt nach PAULING und seinen Mitarbeitern<sup>1</sup> und nach CH. K. INGOLD<sup>2</sup> zwischen den beiden durch die Formel dargestellten Extremen. Dieser Zwischenzustand wird nach CH. K. INGOLD *Mesomerie* genannt<sup>3</sup>. Zur Bezeichnung mesomerer Molekeln bedient sich EISTERT der beiden Grenzformeln, zwischen denen er das Zeichen  $\leftrightarrow$  setzt. Bei vorliegendem Beispiele also:

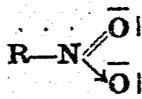


CH. K. INGOLD<sup>4</sup> bringt hingegen die mesomere Molekel in einer einzigen Formel zur Darstellung:



wobei die verteilten Elektronenpaare durch gebogene Bindungszeichen versinnbildlicht werden. Da bei jeder Doppelbindung ein Elektronendublett verschiebbar ist<sup>5</sup>, tritt Mesomerie bei allen Molekeln mit Doppelbindung in Erscheinung.

Außer der Einfach- und der Doppelbindung weisen chemische Verbindungen häufig „semipolare“ Bindung auf. So ist in der Nitrogruppe nur ein Sauerstoffatom mit dem Stickstoffatom durch Doppelbindung verknüpft<sup>6</sup>, das andere wird semipolar festgehalten, indem es mit dem Stickstoffatom durch ein einziges Elektronenpaar verbunden ist, das ausschließlich vom Stickstoff geliefert wird:



Der Pfeil bringt zum Ausdruck, daß beide Bindungselektronen vom Stickstoffatom stammen.

## VI. Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung und die Säure-Basen-Katalyse.

Wie bereits erläutert wurde, besteht der Primärprozeß der allgemeinen Basenkatalyse in dem Übergang des Protons vom Substrat zur Katalysatorbase. Dieser Vorgang erfolgt um so leichter, je leichter das Wasserstoffatom seine Anteiligkeit am Elektronenpaar der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung zugunsten des Kohlenstoffatoms verliert und als Proton abionisiert. Während die Ionisierungstendenz aromatisch gebundener Wasserstoffatome für einen derartigen Mechanismus im allgemeinen zu gering ist, kann das Ionisierungsbestreben der Wasserstoffatome aliphatischer Kohlenwasserstoffe durch Einführung bestimmter Atomgruppen in ausreichendem Maße gesteigert werden. Diese Atomgruppen, wie  $\text{RSO}_2$ ,  $\text{RCO}$ ,  $\text{NO}_2$ , wirken — sei es durch elektrosta-

<sup>1</sup> Siehe z. B. L. PAULING, G. W. WHELAND: J. chem. Physics 1933 I, 362.

<sup>2</sup> Nature 133, 946 (1934).

<sup>3</sup> Man begegnet oft auch der Bezeichnung „Resonanz“. Für die Mesomerie von Ionen hat sich der Ausdruck „Synionie“ eingebürgert. C. PREVOST, A. KIRRMANN: Bull. Soc. chim. France (4) 49, 194 (1931).

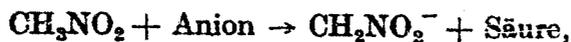
<sup>4</sup> Chem. Reviews 15, 250 (1934).

<sup>5</sup> Vgl. S. 31.

<sup>6</sup> Wären beide Sauerstoffatome an das Stickstoffatom doppelt gebunden, dann wäre die Bindungselektronenzahl beim Stickstoffatom nicht acht, entsprechend der Oktettregel, sondern zehn.

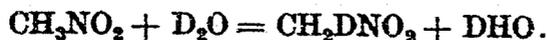
tische Induktion, sei es durch den alternierend-induktiven Effekt, sei es durch den elektromeren Effekt — lockernd auf das an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatom. Werden mehrere Wasserstoffatome der Methanmolekel durch die oben angeführten Gruppen substituiert, so bilden die resultierenden Verbindungen mit Alkalien bereits beständige Salze. Bei der Nitrogruppe genügt schon die Substitution eines einzigen Wasserstoffatoms. A. HANTZSCH und A. VEIT<sup>1</sup> haben die langsame Neutralisation des Nitromethans mit Lauge durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit kinetisch verfolgt. S. H. MABON und V. K. LA MER<sup>2</sup> haben die Neutralisation des Nitromethans mit OD<sup>-</sup>-Ionen in schwerem Wasser kinetisch untersucht. Die Reaktion ist etwa 1,4mal so rasch als die mit OH<sup>-</sup>-Ionen in Wasser, wofür in erster Linie die stärkere Alkalität der OD<sup>-</sup>-Ionen verantwortlich gemacht wird.

Im Zusammenhang mit diesen Neutralisationen steht die *Bromierung und Chlorierung von Nitromethan*. R. JUNELL<sup>3</sup> und K. J. PEDERSEN<sup>4</sup> fanden: Die Geschwindigkeit der Bromierung und Chlorierung von Nitromethan ist proportional der Nitromethankonzentration, aber unabhängig von der Chlor- und Bromkonzentration; die Geschwindigkeit der Chlorierung und Bromierung ist unter gleichen Bedingungen dieselbe. Die Halogenierung des Nitromethans ist eine typische allgemeine Basenkatalyse, die Anionen schwacher Säuren sind Katalysatoren, während Säuren keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Aus diesen Ergebnissen läßt sich folgern, daß die zeitbestimmende Reaktion für die Halogenierung des Nitromethans die Primärreaktion



also die Säure-Basen-Reaktion ist.

Ebenso groß wie die Geschwindigkeit der durch Acetation katalysierten Bromierung des Nitromethans ist die der durch Acetation beschleunigten *Substitution des Wasserstoffs durch Deuterium*<sup>5</sup>

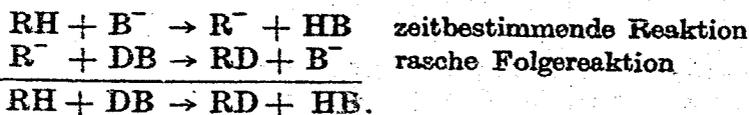


Es ist also auch bei dieser Wasserstoff-Deuterium-Austauschreaktion die zeitbestimmende Reaktion durch die Säure-Basen-Gleichung:



gegeben.

Da — zum Unterschied von den Nitroparaffinen in alkalischer Lösung — die Ionisierung des Substrats in der Regel sehr gering ist, verläuft bei derartigen Austauschreaktionen die Loslösung des Protons vom Kohlenstoff viel langsamer als die Wiederanlagerung des Protons, bzw. Deuterons.



In diesen Fällen ist die zeitbestimmende Reaktion des Deuteriumaustausches die Ionisierung des Substrats, also die Deuteriumaustauschgeschwindigkeit gleich der Ionisierungsgeschwindigkeit, weshalb derartige Austauschreaktionen häufig zur Bestimmung der Ionisierungsgeschwindigkeit herangezogen werden.

<sup>1</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 615 (1899).

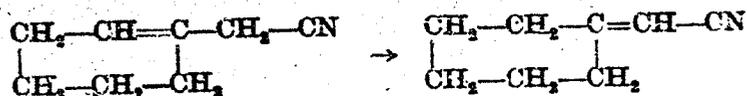
<sup>2</sup> J. Amer. chem. Soc. 60, 2588 (1938).

<sup>3</sup> Z. physik. Chem., Abt. A 141, 71 (1929).

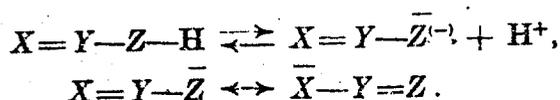
<sup>4</sup> Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 12, 1 (1932).

<sup>5</sup> O. REITZ: Z. physik. Chem., Abt. A 176, 363 (1936); Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. SCHWAB, Bd. II, S. 276. Wien: Springer 1940.

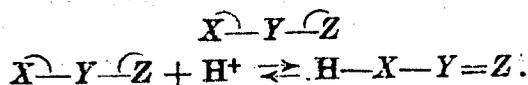
CH. K. INGOLD, E. DE SALAS und CH. L. WILSON<sup>1</sup> studierten unter Anwendung dieser Methodik die Umlagerung des Cyclohexenylacetonitrils in Cyclohexylden-acetonitril.



Es liegt hier eine tautomere Umwandlung vor, bei der sich das gebildete Isomere von der Ausgangssubstanz durch die Lage eines Wasserstoffatoms und durch das Bindungssystem unterscheidet. Wie W. WISLICENUS<sup>2</sup> bereits erkannte, besteht der Mechanismus derartiger tautomerer Umlagerungen in der Abionisation eines Protons, Umwandlung des Bindungssystems des entstandenen Anions und Wiedereintritt des Protons in seine neue Position. Der Mechanismus kann also durch folgendes Schema charakterisiert werden:



Infolge quantenmechanischer Resonanz entsteht ein mesomeres Ion, dessen Elektronenverteilung zwischen diesen beiden Strukturen liegt und das in der Schreibweise von INGOLD durch die Formel charakterisiert wird:



Da die Umlagerungen reversibel sind (was durch die beiden Pfeile  $\rightleftharpoons$  zum Ausdruck gebracht wird), sind beide tautomeren Formen Säuren mit ein und demselben Anion, nämlich dem mesomeren Ion.

Nach TH. M. LOWRY<sup>3</sup> nennt man Isomerisierungen, bei denen Platzwechsel eines Protons erfolgt, *prototrope* Reaktionen. Die Prototropie ist ein Spezialfall der Ionotropie<sup>4</sup>, bei der irgendein Ion, sei es ein Kation (Kationotropie<sup>5</sup>) oder ein Anion (Anionotropie<sup>6</sup>), abgespalten und an anderer Stelle wieder angelagert wird.

Wird Cyclohexenylacetonitril in schwerem Alkohol aufgelöst, so ionisiert ein Proton aus der acidifizierenden Cyangruppe benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe ab und an seine Stelle tritt sehr rasch  $\text{D}^+$  aus dem schweren Alkohol. Diese Austauschreaktion erfolgt viel rascher als die tautomere Umlagerung in das Cyclohexyldenacetonitril, so daß es auf diesem Wege möglich ist, die Ionisierung unabhängig von der prototropen Umlagerung zu bestimmen.

<sup>1</sup> J. chem. Soc. [London] 1936, 1328. — Ein anderes Beispiel D. J. G. IVES: Ebenda 1938, 91.

<sup>2</sup> Über Tautomerie. Ahrens-Sammlung Bd. 2, S. 187. Stuttgart 1898. — Siehe J. W. BAKER: Tautomerism, S. 30. London 1934.

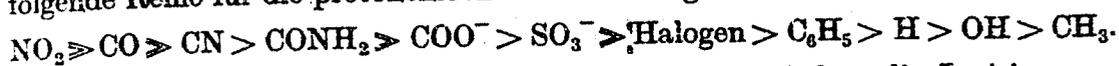
<sup>3</sup> J. chem. Soc. [London] 1923, 822.

<sup>4</sup> TH. M. LOWRY: Bericht über die zweite Solvay-Konferenz 1925, 182.

<sup>5</sup> CH. K. INGOLD: Ann. Rep. chem. Soc. [London] 24, 106 (1927). — Zu den kationotropen Reaktionen gehören die Benzidinumlagerung, die FRIEESCHE Verschiebung acylierter Phenole in Ortho-oxycetophenone und die CLAISENSCHE Umlagerung von Phenolallylthern in Allylphenole. Siehe z. B. E. MÜLLER: Neuere Anschauungen der organischen Chemie, S. 355. Berlin: Springer 1940.

<sup>6</sup> CH. K. INGOLD: Ann. Rep. chem. Soc. [London] 24, 106 (1927). — Zu den anionotropen Reaktionen zählen die Cannizzaroreaktion, Benzylsäure-, Pinacolin-, WAGNER-MEERWEIN-, BECKMANN-Umlagerung und die Abbaureaktionen von A. W. HOFMANN, CURTIUS und LOSSEN. Siehe E. MÜLLER: a. a. O.; B. EIRSTEIT: a. a. O.; J. W. BAKER, E. ROTHSTEIN: a. a. O. und W. HÜCKEL: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1940 und 1941.

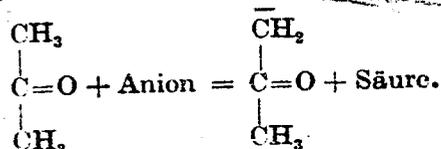
Mit Hilfe der Austauschreaktion mit schwerem Wasserstoff gelang es auch, den Substituenteneinfluß auf die Ionisierung der C—H-Bindung in der Methanmolekel zu ermitteln. K. F. BONHOEFFER, K. H. GELB und O. REITZ<sup>1</sup> haben folgende Reihe für die protonenlockernde Wirkung der Substituenten aufgestellt:



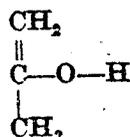
Die links vom Wasserstoff stehenden Atomgruppen erhöhen die Ionisierungstendenz, die rechts vom Wasserstoff angeführten Radikale verringern die Ionisierungstendenz. Diese fällt in der Reihe von links nach rechts. Die  $\text{NO}_2$ - und  $\text{CO}$ -Gruppe stehen wegen ihres großen elektromeren Effekts<sup>2</sup> an erster, die Alkylgruppen und die Hydroxylgruppen hingegen wegen ihres geringen induktiven Effekts an letzter Stelle. Dieser kann überhaupt erst beobachtet werden, wenn eine stärker acidifizierende Gruppe gleichzeitig zugegen ist.

Die Ionisierung der C—D-Bindung erfolgt mehrmals langsamer als die der C—H-Bindung. Da in vielen Fällen die Ionisierung der zeitbestimmende Vorgang ist, ist der Geschwindigkeitsunterschied derartiger Reaktionen direkt ein Maß für den Unterschied der beiden Ionisierungstendenzen. Ein derartiger Umsatz ist beispielsweise wieder die basenkatalysierte *Bromierung* von „leichten“ und „schwerem“ Nitromethan<sup>3</sup>. Trideutero-Nitromethan reagiert mit den Katalysatorbasen vier- bis siebenmal langsamer als leichtes Nitromethan.

In kinetischer Hinsicht ist der *Halogenierung* des Nitromethans die des Acetons<sup>4</sup> sehr ähnlich, wo ein Wasserstoffatom des Methans statt durch die  $\text{NO}_2$ -Gruppe durch die acidifizierende  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Gruppe ersetzt ist. Auch hier haben wir bei der Basenkatalyse als Primärreaktion den Umsatz anzusehen:



Die Protonbeweglichkeit im Aceton wurde auch damit erklärt, daß das Aceton mit seinem tautomeren Enol



im Gleichgewicht stehe und daß erst die Hydroxylgruppe der Enolform befähigt sei, das Proton abzuspalten. Für diese Anschauung wurden die Beobachtungen L. CLAISENS ins Treffen geführt, daß sich die rein gewonnene Enolform von Triacylmethanen im Gegensatz zu der gleichfalls isolierten Ketoform sofort in Alkali löst. Aus dem Ausbleiben der charakteristischen Enolreaktionen<sup>5</sup> beim Aceton wurde geschlossen, daß die Menge des Enols, das für die Acidität allein bestimmend sei, im Gleichgewichte wohl sehr klein sei, daß sich aber das Gleichgewicht zwischen Keto- und Enolform immer äußerst schnell einstelle. F. ARNDT und C. MARTIUS<sup>6</sup> konnten jedoch durch Nachweis von C-Methylderivat bei der Methylierung mit Diazomethan den direkten sauren Charakter der C—H-Bindung aufzeigen. Das Wesen der Methode besteht darin, daß das Methylen des Diazo-

<sup>1</sup> J. chem. Physics 7, 664 (1939). <sup>2</sup> S. 17.

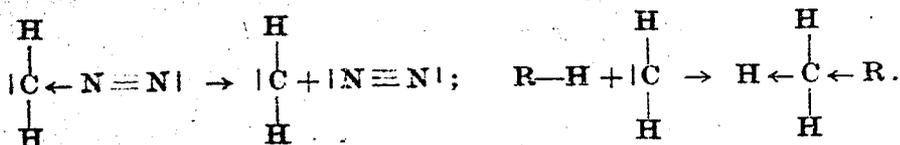
<sup>3</sup> O. REITZ: Z. physik. Chem. 176, 363 (1936).

<sup>4</sup> Auf S. 45 wird eine zusammenfassende Darstellung dieser Reaktion gebracht.

<sup>5</sup> Siehe z. B. H. P. KAUFMANN, G. WOLFF: Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 2521 (1923). — H. P. KAUFMANN, E. RICHTER: Ebenda 58, 216 (1925).

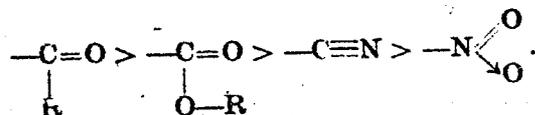
<sup>6</sup> Liebigs Ann. Chem. 499, 252 (1932).

methans mit dem beweglichen Proton Methyl gibt, das an derselben Stelle wie das lockere Proton gebunden ist.



Für die tautomere Umlagerung ist — wie wir bereits erläutert haben — die Protonbeweglichkeit Voraussetzung; die Tautomerie ruft aber nicht erst die Protonbeweglichkeit hervor. Für dieselbe ist nach dem vorher Gesagten der induktive Effekt von Substituenten (hier CO) verantwortlich zu machen. Die Untersuchungen von ARNDT und Mitarbeitern<sup>1</sup> ergaben folgende Bedingungen für die freiwillige Tautomerisierung:

Das Wasserstoffatom ist an das Kohlenstoffatom fester gebunden als an das Sauerstoffatom, daher ist bei der Keto-Enol-Umlagerung der Übergang des Protons vom Kohlenstoff zum Sauerstoff nach der chemischen Thermodynamik mit einer Vermehrung der freien Energie verknüpft (prototroper Arbeitsaufwand). Die Isomerisierung kann nur von selbst verlaufen, wenn diese Vermehrung der freien Energie durch die Abnahme der freien Energie eines anderen Prozesses überkompensiert wird. Dieser Prozeß ist im Sinne THIELES der Übergang des Bindungssystems durch elektromere Verschiebung in ein konjugiertes System. Der prototrope Arbeitsaufwand wird durch protonlockernde Substituenten herabgesetzt. Zur Umwandlung in ein konjugiertes System durch Elektromerie sind mindestens zwei Gruppen nachstehender Reihe in  $\beta$ -Stellung erforderlich.



Die weiter links stehende Gruppe enolisiert dann vorwiegend, während die andere als „Konjugationspartner“ fungiert. Die Aldehydgruppe vermag ohne Konjugationspartner zu enolisieren, vorausgesetzt, daß der prototrope Arbeitsaufwand entsprechend herabgesetzt ist (z. B. durch zwei Sulfonylgruppen). Konjugationspartner für die freiwillige Enolisierung sind außer der angeführten Reihe und der Aldehydgruppe noch die olefinische Doppelbindung, aromatische Systeme und Atome mit einsamen Elektronenpaaren (Äthersauerstoff, Sulfid-schwefel, Aminstickstoff).

Ist der Kohlenstoff, an den das bewegliche Proton gebunden ist, Asymmetrie-

zentrum  $\left( \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{X} \\ | \\ \text{R}_2 \end{array} \right)$ , so tritt bei der tautomeren Umlagerung *Racemisierung*

ein. Da die Racemisierung so wie der prototrope Vorgang durch die Abwanderung des Protons vom asymmetrischen Kohlenstoffatom eingeleitet wird<sup>2</sup>, wirken Katalysatoren und Substituenten in gleicher Weise wie bei den prototropen Umlagerungen<sup>3</sup>. Das Hydroxylion und Äthoxylion haben dank ihrer großen Protonenaffinität besonders starken katalytischen Einfluß<sup>4</sup>. Die von CH. K. INGOLD,

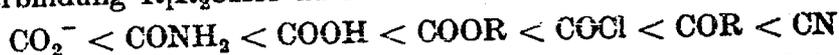
<sup>1</sup> F. ARNDT, H. SCHOLZ, E. FROBEL: Liebigs Ann. Chem. 521, 111 (1936).

<sup>2</sup> Mechanismus der Racemisierung nach LOWRY S. 43.

<sup>3</sup> Zusammenfassender Bericht: CH. L. WILSON: J. chem. Soc. [London] 1934, 98.

<sup>4</sup> Säurekatalyse der Racemisierung S. 40.

CH. W. SHOPPEE und J. F. THORPE<sup>1</sup> vorgenommene Reihung der Gruppen X in der Verbindung  $R_1R_2CHX$  nach ihrem Einfluß auf die Protonbeweglichkeit



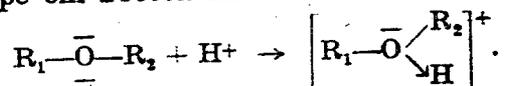
hat auch im Hinblick auf die Racemisierungsgeschwindigkeit Geltung. Sind  $R_1$  und  $R_2$  elektronenabstoßende Substituenten, so bewirken sie Anhäufung negativer Elektrizität am asymmetrischen Kohlenstoffatom, erschweren daher die Abwanderung des Protons vom Kohlenstoffatom und die Annäherung des negativen Hydroxylions. Dementsprechend läßt sich der verzögernde Einfluß der Gruppen R auf die basenkatalysierte Racemisierung der Verbindungen vom Typus  $SO_2(CHR \cdot COOH)_2$  nach R. AHLBERG<sup>2</sup> in folgender Weise reihen:



Elektronenanziehende Gruppen haben dementsprechend einen gegenteiligen Effekt, z. B. die Halogene (Chlor, Brom) bei der Racemisierung der Ester vom Typus:  $C_6H_5 \cdot CHHgCOOR^3$ .

## VII. Hydroxyl-, Alkoxy- und Oxoniumgruppe und die Säure-Basen-Katalyse.

Der Sauerstoff der Hydroxyl- und Alkoxygruppe besitzt zwei einsame Elektronenpaare, von denen eines anteilig werden kann<sup>4</sup>. So vermag der Sauerstoff der Alkoxygruppe ein Proton zu binden.



Der Sauerstoff ist bei der Protonanlagerung dreibindig geworden. Da die Elektronenaffinität des Sauerstoffs infolge seiner höheren Kernladung größer ist als die der Kohlenstoffatome in den Radikalen  $R_1$  und  $R_2$ , beansprucht das Sauerstoffatom die zwei Elektronen von  $R_1$  und  $R_2$  überwiegend, die Wertigkeit des Sauerstoffs ist daher nach ARNDT<sup>5</sup> minus 2, während die von  $R_1$  bzw.  $R_2$  plus 1 ist. Dies gilt sowohl für die Verbindung  $R_1-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}}-R_2$  als auch für  $\left[ R_1-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}}-R_2 \right]^+$ . Somit ist der Sauerstoff in der Verbindung  $\left[ R_1-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}}-R_2 \right]^+$

minus 2-wertig und 3-bindig. Man nennt Komplexe, bei denen die Bindung des Zentralatoms (hier Sauerstoff) um eins größer ist als seine Wertigkeit, „Oxonium-Komplexe“. Sie sind für die Säurekatalyse alkoxyhaltiger Verbindungen von großer Bedeutung<sup>6</sup>. So wird bei der *Hydrolyse von Äthern, Acetalen und Orthoestern*, die von Wasserstoffionen katalysiert wird<sup>7</sup>, als Primärvorgang die Bildung des Oxoniumkomplexes aus Substrat und Katalysator angesehen. Das weitere

<sup>1</sup> J. chem. Soc. [London] 1926, 1477. — J. W. BAKER: Tautomerism, a. a. O. S. 44f. — Vgl. Reihung von BONHOEFFER, GEIB und REITZ S. 21.

<sup>2</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 817 (1928).

<sup>3</sup> A. MC. KENZIE, I. A. SMITH: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 906 (1925); J. chem. Soc. [London] 128, 1964 (1923).

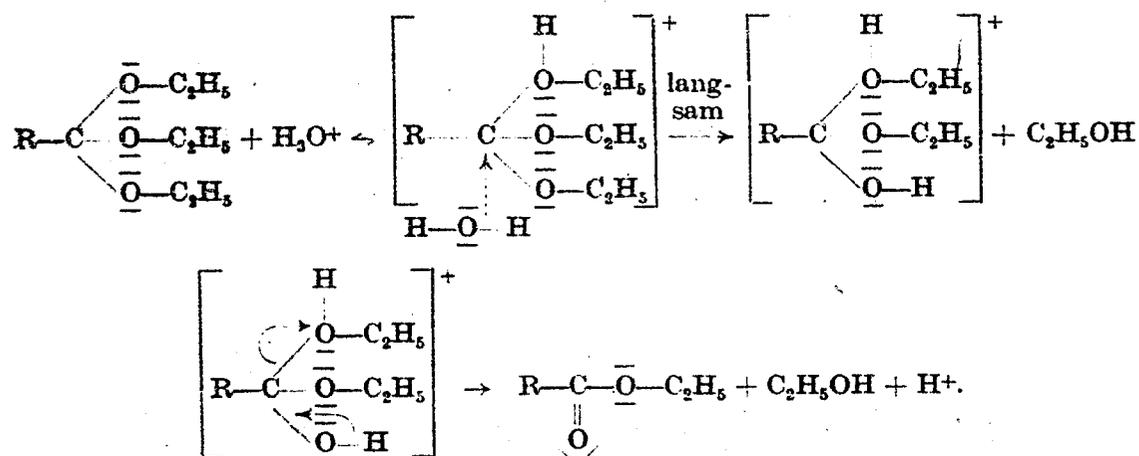
<sup>4</sup> Ob auch das zweite einsame Elektronenpaar anteilig werden kann, ist noch nicht erwiesen.

<sup>5</sup> Siehe B. EISTERT: Tautomerie und Mesomerie, a. a. O. S. 21.

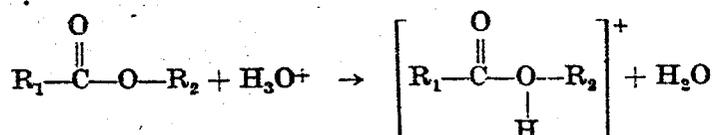
<sup>6</sup> J. H. KASTLE: Amer. chem. J. 19, 894 (1898).

<sup>7</sup> Die umfangreiche Literatur von A. SERBAIL und seinen Mitarbeitern siehe S. 64 und 65. — Übrige Literatur: J. N. BRÖNSTED, W. F. K. WYNNE-JONES: Trans. Faraday Soc. 25, 59 (1929). — J. N. BRÖNSTED, C. GROVE: J. Amer. chem. Soc. 52, 1394 (1930). — H. S. HARNED, N. N. T. SAMARAS: Ebenda 54, 1 (1932). — J. C. HORNEL, J. A. V. BUTLER: J. chem. Soc. [London] 1933, 1361. — J. LÖBERING,

Schicksal des Oxoniumkomplexes ist aus nachstehendem Reaktionsschema für die Hydrolyse eines Orthoesters ersichtlich:



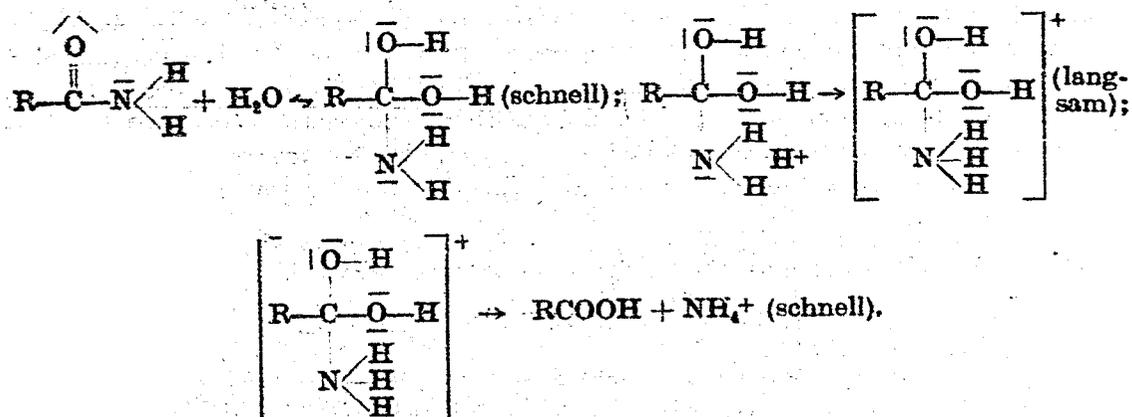
Der gleiche Primärvorgang wird bei der Wasserstoffionkatalyse der Esterhydrolyse angenommen<sup>1, 2</sup>:



A. FLEISCHMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1713 (1937). — J. LÖBERING, V. RANK: Ebenda 70, 2331 (1937). — W. J. C. ORR, J. A. V. BUTLER: J. chem. Soc. [London] 1937, 330. — W. E. NELSON, J. A. V. BUTLER: Ebenda 1938, 957. — F. BRESCIA, V. K. LA MER: J. Amer. chem. Soc. 60, 1962 (1938). — P. M. LEININGER, M. KILPATRICK: Ebenda 60, 1268, 2891 (1938); 61, 2510 (1939). — L. C. RIESCH, M. KILPATRICK: Vortrag bei der Tagung der American Chemical Society in Boston, September 1939. — H. BÖHME: Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 248 (1941).

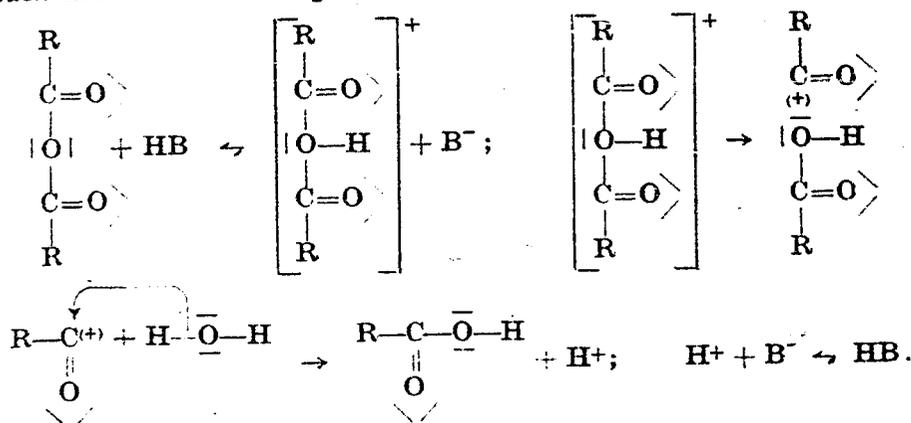
<sup>1</sup> Gesamter Mechanismus siehe S. 51.

<sup>2</sup> In ähnlicher Weise wird die Wasserstoffionkatalyse der Säureamidhydrolyse auf die intermediäre Bildung eines Ammoniumions zurückgeführt, indem das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs zur Bindung des Wasserstoffs anteilig wird.

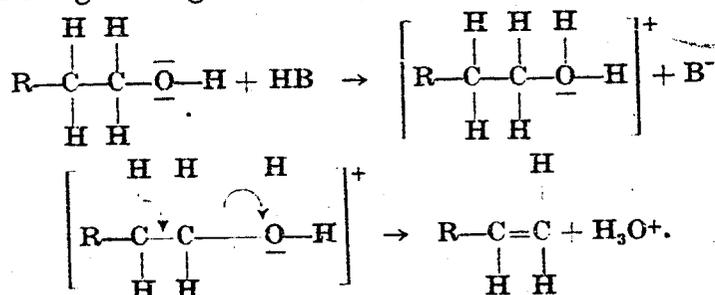


— F. REID: Amer. chem. J. 21, 284 (1899); 24, 397 (1900). — S. F. ACREE, S. NIEDLINGER: Ebenda 33, 489 (1907). — J. C. CROCKER: J. chem. Soc. [London] 1907, 593. — J. C. CROCKER, F. H. LOWE: Ebenda 1907, 952. — S. KILPI: Z. physik. Chem. 80, 165 (1912). — N. v. PESKOFF, J. MEYER: Ebenda 82, 129 (1913). — H. v. EULER, A. ÖLANDER: Ebenda 131, 107 (1928). — TH. W. J. TAYLOR: J. chem. Soc. [London] 1930, 2741.

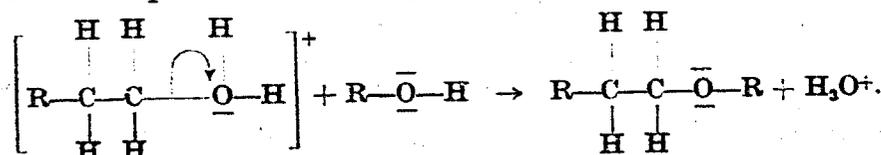
Der Primärvorgang bei der durch Säuren katalysierten *Hydrolyse von Säureanhydriden* läßt sich in analoger Weise darstellen<sup>1</sup>:



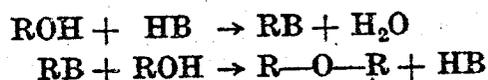
Auch die Säurekatalysen verschiedener *Dehydratationen* werden auf zwischenzeitliche Bildung von Oxoniumkomplexen zurückgeführt. So ist nach E. D. HUGHES und CH. K. INGOLD<sup>2</sup> der Mechanismus der *Olefinbildung aus Alkoholen*<sup>3</sup> durch folgende Reaktionsgleichungen im wesentlichen gekennzeichnet:



Um gute Ausbeute an Olefinen zu erzielen, ist die Säure im Überschuß anzuwenden, da dadurch der Alkohol weitgehend in den Oxoniumkomplex übergeführt wird. Ist hingegen Alkohol im Überschuß, dann reagiert derselbe mit dem Oxoniumkomplex unter Bildung von Äther:



Der Mechanismus der *Ätherbildung aus Alkohol* nach WILLIAMSON:

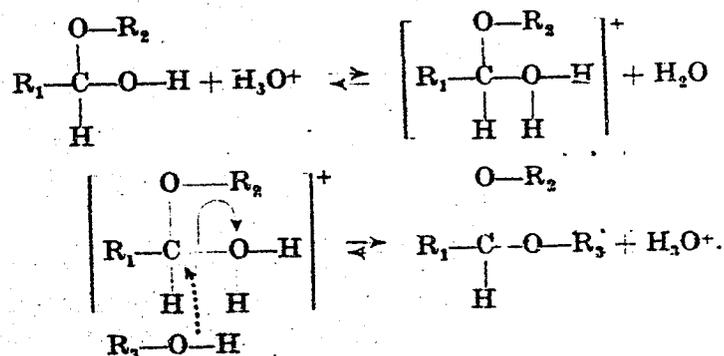


hat sich als nicht stichhaltig erwiesen. Nach diesem Reaktionsschema tritt also bei Schwefelsäure als Katalysator (HB)<sup>4</sup> Äthylhydro-sulfat (RB), bei Salzsäure

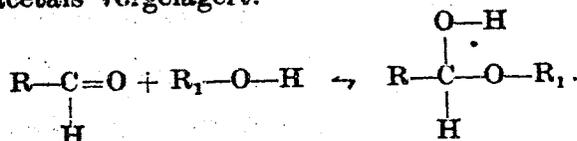
<sup>1</sup> K. J. P. ORTON, M. JONES: J. chem. Soc. [London] 101, 1708 (1912). — J. BÖESEKEN, A. SCHWEIZER, G. F. VAN DER WANT: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 31, 86 (1912). — B. H. WILSDON, N. V. SIDGWICK: J. chem. Soc. [London] 1913, 1959; 1915, 679. — P. E. VERKADE: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 35, 79, 299 (1915); 40, 192, 199 (1920). — A. SKRABAL: Mh. Chem. 48, 493 (1922); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 33, 322 (1927). — R. SZABÓ: Z. physik. Chem. 122, 405 (1926). — M. KILPATRICK: a. a. O. S. 14, Anm. 2. <sup>2</sup> J. chem. Soc. [London] 1933, 69. <sup>3</sup> Zum Beispiel J. B. SENDERS: Ann. Chimie (9) 18, 115 (1922); C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 177, 15, 1183 (1923). — G. VAVON, M. BARBIER: Bull. Soc. chim. France (4) 49, 567 (1931). <sup>4</sup> MITSCHERLICH: Pogg. Ann. 31, 273 (1834).

als Reaktionsbeschleuniger (HB)<sup>1</sup> Äthylchlorid (RB) als Zwischenprodukt auf. Nun reagiert wohl Äthylhydrogensulfat mit Alkohol zu Äther, dagegen nicht Äthylchlorid, obwohl Salzsäure bei 150° C ein weitaus besserer Katalysator als Schwefelsäure ist<sup>2</sup>.

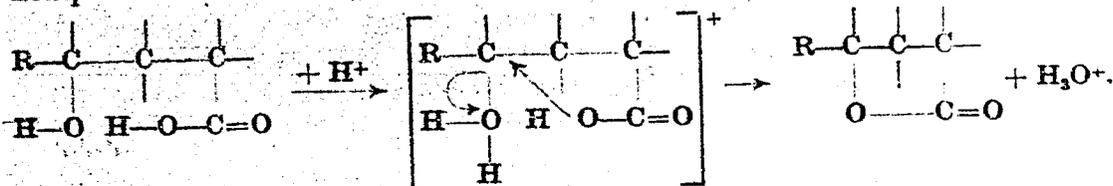
Der Ätherbildung aus Alkohol ist die *Acetalbildung aus Hemiacetal und Alkohol* analog. Außer von den gewöhnlichen Säuren wird sie von Ansolvo-säuren<sup>3</sup> katalysiert. Der Mechanismus ist nach BAKER und ROTHSTEIN folgender<sup>4</sup>:



Bei der *Acetalbildung aus Aldehyd und Alkohol*<sup>5</sup> ist diesen Teilreaktionen die Bildung des Halbacetals vorgelagert.



Der Mechanismus der *Umwandlung von  $\gamma$ -Hydroxysäuren in  $\gamma$ -Lactone*<sup>6</sup>, die durch Wasserstoffionen katalysiert wird, führt ebenfalls über einen Oxoniumkomplex:



<sup>1</sup> REYNOSO: Ann. Chimie (3) 48, 385 (1856). — A. VILLIERS: Ebenda (7) 29, 561 (1903).

<sup>2</sup> Außer verschiedenen Säuren [F. KRAFFT, A. ROOS: Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 2823 (1893). — PH. BARBIER, V. GRIGNARD: Bull. Soc. chim. France (4) 3, 139 (1908); 3, 512 (1909)] sind Salze wie Zinkchlorid, Eisenchlorid, Aluminiumchlorid [A. MASSON: Liebigs Ann. Chem. 31, 63 (1839). — F. KUHLMANN: Ebenda 33, 97, 192 (1840)] als Katalysatoren wirksam. Am wirksamsten ist Eisenchlorid und Eisensulfat in 96proz. Alkohol: J. VAN ALPHEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 49, 1040 (1930). Auch diese Katalysatoren sind Säurekatalysatoren, da die angeführten Salze mit dem Reaktionsmedium (Alkohol, Wasser usw.) zu Komplexen zusammentreten, die wegen ihrer starken Tendenz, Protonen abzugeben, typischen Säurecharakter haben. Diese Säuren werden nach H. MEERWEIN [Liebigs Ann. Chem. 455, 227 (1927)] Ansolvosäuren genannt. Siehe Abhandlung von G. HESSE im gleichen Band des Handbuchs der Katalyse.

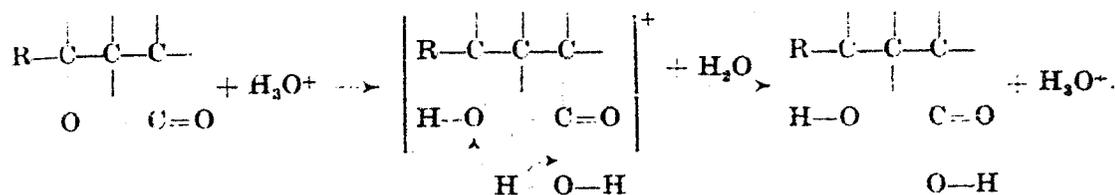
<sup>3</sup> Siehe Anm. 2.

<sup>4</sup> Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. SCHWAB, Bd. II, S. 171. Wien: Springer 1940.

<sup>5</sup> H. ADKINS, A. E. BRODERICK: J. Amer. chem. Soc. 50, 499 (1928). — R. P. BELL, A. D. NORRIS: J. chem. Soc. [London] 1941, 118.

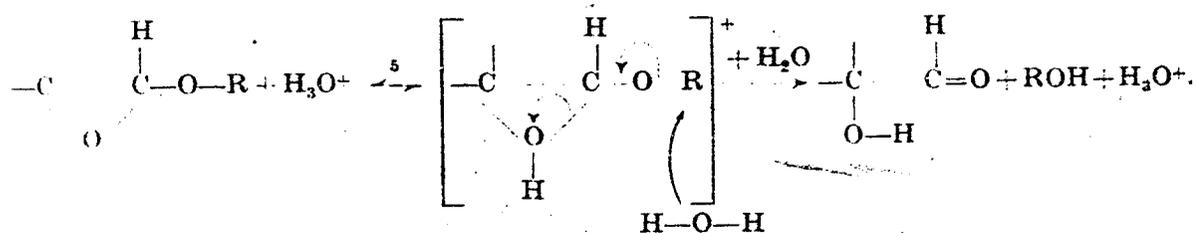
<sup>6</sup> H. S. TAYLOR, H. W. CLOSE: J. Amer. chem. Soc. 39, 422 (1917); J. phys. Chem. 29, 1085 (1925).

Da die  $\gamma$ -OH-Gruppe basischer ist als die der Carboxylgruppe, lagert sich das Proton an die  $\gamma$ -OH-Gruppe an. Bei der gegenläufigen Reaktion wird der Brückensauerstoff vom Proton angegriffen<sup>1</sup>:



In analoger Weise entsteht bei der Mutarotation der  $\alpha$ -Glucose der Oxoniumkomplex durch Anlagerung des Protons an den Brückensauerstoff<sup>2</sup>.

Auch bei der *Rohrzuckerinversion* und den anderen *Glucosidhydrolysen*<sup>3</sup> wird angenommen, daß die Primärreaktion in der Anlagerung des Protons an den Ringsauerstoff besteht, entsprechend dem Reaktionsschema<sup>4</sup>:



An diese Folgereaktionen schließt sich die Ringbildung der „offenen“ Aldosekette an, die im Vergleich zur Hydrolyse des Polysaccharidprotonkomplexes unmeßbar rasch erfolgt.

Durch Einführung von Methylgruppen wird der basische Charakter des Ringsauerstoffs verstärkt, daher ist die katalytische Wirkung des Protons auf Methyltetramethylglucoside größer als auf die entsprechenden Methylglucoside.

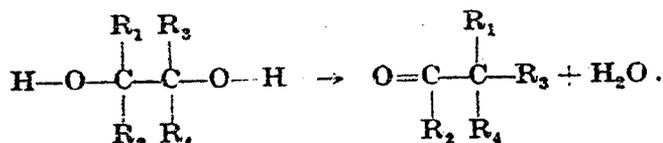
Zu einem besonderen Typus im Hinblick auf den Elektronenmechanismus gehört die *Pinakon-Pinakolin-Umlagerung*:

<sup>1</sup> Vgl. H. JOHANSSON, H. SEBELIUS: Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 480 (1918). — R. WEGSCHEIDER: Ebenda 52, 235 (1919). <sup>2</sup> Siehe S. 42.

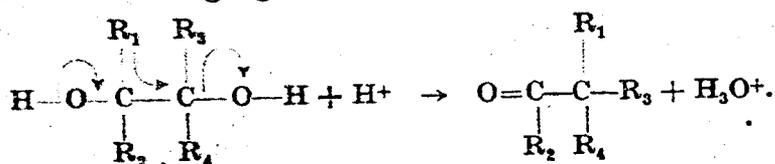
<sup>3</sup> J. LÖWENTHAL, E. LENSSEN: J. prakt. Chem. 85, 321, 401 (1862). — J. SPOHR: Ebenda (2) 32, 32 (1885). — W. PALMAER: Z. physik. Chem. 22, 492 (1897). — S. ARRHENIUS: Ebenda 31, 197 (1899). — H. v. EULER: Ebenda 32, 348 (1900). — R. F. JACKSON, C. L. GILLIS: Bur. Standards J. Res. 16, 125 (1920). — L. BOWE: J. physik. Chem. 31, 290 (1927). — A. HANTZSCH, A. WEISSBERGER: Z. physik. Chem. 125, 251 (1927). — E. A. MOELWYN-HUGHES: Trans. Faraday Soc. 24, 309 (1928); 25, 81 (1929). — E. A. MOELWYN-HUGHES, K. F. BONHOEFFER: Naturwiss. 22, 174 (1934). — K. F. BONHOEFFER: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 469 (1934). — E. A. MOELWYN-HUGHES: Z. physik. Chem., Abt. B 26, 272 (1934); Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 281 (1934). — L. P. HAMMETT, M. A. PAUL: J. Amer. chem. Soc. 56, 830 (1934). — PH. GROSS, H. SUESS, H. STEINER: Naturwiss. 22, 662 (1934); Trans. Faraday Soc. 32, 883 (1936). — I. N. PEARCE, M. E. THOMAS: J. physik. Chem. 42, 455 (1938). — M. DUBOUX: Helv. chim. Acta 21, 236 (1938). — P. M. LEININGER, M. KILPATRICK: J. Amer. chem. Soc. 60, 1268, 2891 (1938); 61, 2510 (1939).

<sup>4</sup> Vgl. J. W. BAKER, E. ROTHSTEIN: Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G. M. SCHWAB, Bd. II, S. 134. Wien: Springer 1940. — Vgl. dagegen I. N. PEARCE, M. E. THOMAS: J. physik. Chem. 42, 455 (1938).

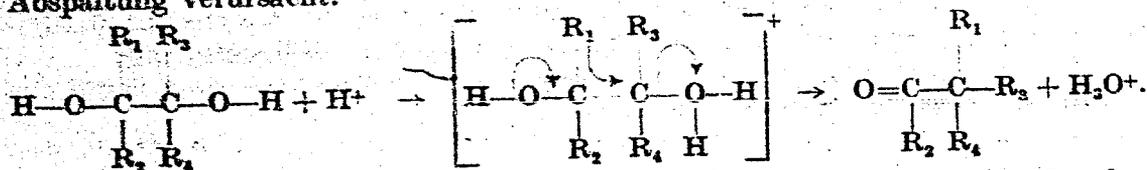
<sup>5</sup> Vorgelagertes Gleichgewicht, erwiesen durch K. F. BONHOEFFER, E. A. MOELWYN-HUGHES. — E. A. MOELWYN-HUGHES, K. F. BONHOEFFER: Naturwiss. 22, 174 (1934). — K. F. BONHOEFFER: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 469 (1934). — Vgl. S. 47.



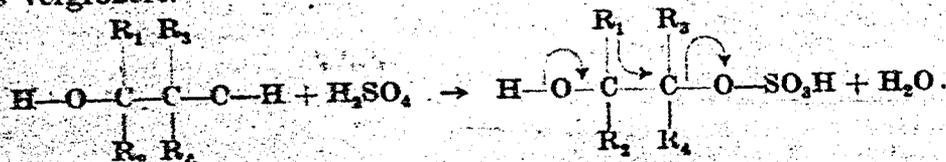
Die Reaktion wird durch Säuren katalysiert. Durch induktive Einwirkung des Protons löst sich das Hydroxylion von demjenigen Kohlenstoff ab, an den die Atomgruppen mit stärkerer Elektronenabstoßung gebunden sind, und vereinigt sich mit dem Wasserstoffion zu Wasser. Die dabei entstehende Oktettlücke des einen Kohlenstoffs wird durch ein Elektronenpaar des anderen Kohlenstoffs aufgefüllt, indem eine Atomgruppe ( $R_1$  oder  $R_2$ ) als Anion an Stelle des losgelösten Hydroxylions tritt. Die dadurch gebildete Oktettlücke am zweiten Kohlenstoff wird durch Abspaltung des Protons aus der zweiten Hydroxylgruppe eliminiert. Der Vorgang läßt sich durch folgendes Schema darstellen:



Nach vorliegender Reaktion wird für den Übergang eines Elektronendubletts von einem Oktett zu einem anderen von CH. K. INGOLD und CH. W. SHOPPEE<sup>1</sup> die Bezeichnung Pinakonelektronenwanderung geprägt. Die Pinakonumlagerung gehört wegen des Platzwechsels von  $R_1^-$  zu den anionotropen Reaktionen. Die Umwandlung erfolgt um so leichter, je größer die Stabilität des primär sich lösenden Anions (hier  $OH^-$ ) ist und je stärker die Atomgruppen am Kohlenstoff, von welchem sich das Anion ( $OH^-$ ) abspaltet, Elektronen abstoßen. Durch Oxoniumbildung wird besonders starke Anziehung der Bindungselektronen des Hydroxylions und infolge der dadurch erhöhten Stabilität des Anions dessen Abspaltung verursacht.



Auch durch die Esterbildung wird die Stabilität des primär abwandernden Anions vergrößert.



Die Säurekatalysen der Pinakon-Pinakolin-Umlagerung lassen sich also auf den induzierenden Effekt der Wasserstoffionen, auf die Oxoniumbildung und auf die Esterbildung aus Pinakon und Säure zurückführen. Pinakonelektronenwanderung finden wir bei vielen anderen Reaktionen, so bei der *Isomerisierung der Äthylenoxyde* zu Ketonen, bei der *Benzyl-Benzylsäure-Umlagerung*, bei der *HOFMANNschen Reaktion*, bei der *LOSSEN-*, *CURTIUS-*, bei der *WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung*<sup>2</sup>.

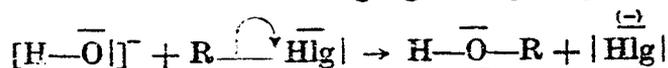
<sup>1</sup> J. chem. Soc. [London] 1928, 365. — CH. W. SHOPPEE: Proc. Leeds philos. lit. Soc., sci. Sect. 1, 301 (1928).

<sup>2</sup> Literatur bei J. W. BAKER, E. ROTHSTEIN: Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G. M. SCHWAB, Bd. 2, S. 86—91. Wien: Springer 1940. — Hinsichtlich der *WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung* siehe außerdem: P. D. BARTLETT, J. D. GILL jr.: J. Amer. chem. Soc. 63, 1273 (1941).

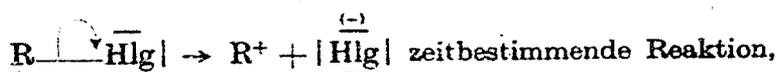
## VIII. Kohlenstoff-Halogen-Bindung und die Säure-Basen-Katalyse.

Der Austausch der Halogene am Kohlenstoff durch andere Substituenten erfolgt nach der Theorie von CH. K. INGOLD und E. D. HUGHES<sup>1</sup>, die hier speziell für die *Hydrolyse* und die *Halogenwasserstoffabspaltung der Alkylhalogenide* (Salzsäureester) dargestellt wird. Diese beiden Reaktionen erfolgen unter Einwirkung des Hydroxylions, nicht aber des Wasserstoffions<sup>2</sup>. Sie können auf zwei Reaktionsbahnen ablaufen, von denen die eine eine bimolekulare und die andere eine monomolekulare Reaktion ist<sup>3</sup>.

Das Schema für den bimolekularen Vorgang der Hydrolyse ist nachfolgendes:



der monomolekulare Weg der Hydrolyse ist:

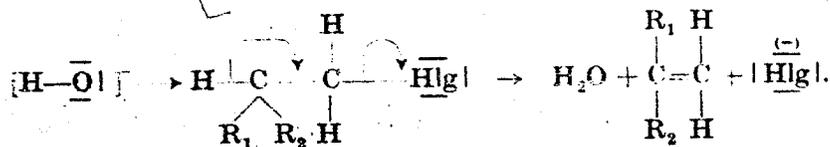


<sup>1</sup> E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD: J. chem. Soc. [London] 1935, 244. — Siehe auch E. D. HUGHES: Trans. Faraday Soc. 84, 185 (1938).

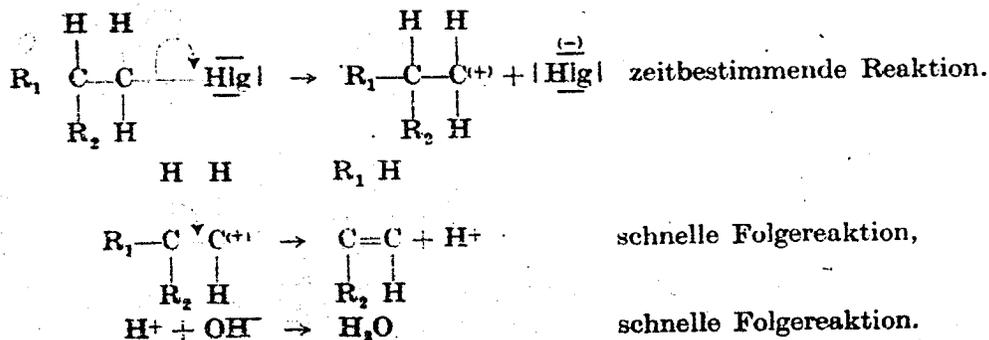
<sup>2</sup> Vgl. R. WEGSCHEIDER: Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 235 (1919); Z. physik. Chem. 41, 52 (1902). — R. WEGSCHEIDER, M. FURCHT: Mh. Chem. 28, 1097 (1902). — A. PRÄTORIUS: Mh. Chem. 26, 1 (1905).

<sup>3</sup> Von der nachstehenden Literatur wendet sich ein Großteil gegen die Auffassung TAYLORS, daß der zeitbestimmende Vorgang in allen diesen Substitutionsreaktionen ausschließlich bimolekular ist und bringt ein umfangreiches Beweismaterial für den monomolekularen Mechanismus mancher Reaktionen. — J. L. GLEAVE, E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD: J. chem. Soc. [London] 1935, 236. — E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD: Ebenda 1935, 244. — L. C. BATEMAN, E. D. HUGHES: Ebenda 1937, 1187. — E. D. HUGHES, U. G. SHAPIRO: Ebenda 1937, 1192. — E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD, S. MASTERMAN: Ebenda 1937, 1196. — E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD, A. D. SCOTT: Ebenda 1937, 1201. — W. A. COWDREY, E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD, Ebenda 1937, 1208. — E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD, S. MASTERMAN: Ebenda 1937, 1236. — W. A. COWDREY, E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD: Ebenda 1937, 1243. — W. A. COWDREY, E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD, S. MASTERMAN, A. D. SCOTT: Ebenda 1937, 1252. — E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD, A. D. SCOTT: Ebenda 1937, 1271. — E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD, U. G. SHAPIRO: Ebenda 1937, 1277. — K. A. COOPER, E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD: Ebenda 1937, 1280. — E. D. HUGHES, B. J. McNULTY: Ebenda 1937, 1283. — A. R. OLSON, R. S. HALFORD: J. Amer. chem. Soc. 59, 2644 (1937). — L. C. BATEMAN, E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD: J. chem. Soc. [London] 1938, 881; J. Amer. chem. Soc. 60, 3080 (1938). — L. C. BATEMAN, K. A. COOPER, E. D. HUGHES: J. chem. Soc. [London] 1940, 913. — M. G. CHURCH, E. D. HUGHES: Ebenda 1940, 920. — L. C. BATEMAN, K. A. COOPER, E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD: Ebenda 1940, 925. — L. C. BATEMAN, E. D. HUGHES: Ebenda 1940, 935, 940, 945. — E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD, N. A. TAHER: Ebenda 1940, 949. — E. D. HUGHES, N. A. TAHER: Ebenda 1940, 956. — L. C. BATEMAN, E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD: Ebenda 1940, 960. — M. G. CHURCH, E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD: Ebenda 1940, 966. — M. G. CHURCH, E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD, N. A. TAHER: Ebenda 1940, 971. — L. C. BATEMAN, E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD: Ebenda 1940, 974. — L. C. BATEMAN, M. G. CHURCH, E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD, N. A. TAHER: Ebenda 1940, 979. — L. C. BATEMAN, E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD: Ebenda 1940, 1011, 1017. — E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD, S. MASTERMAN, B. J. McNULTY: Ebenda 1940, 899. — Vgl. hierzu: W. TAYLOR: J. chem. Soc. [London] 1937, 992, 1852, 1853, 1962; 1938, 840; J. Amer. chem. Soc. 60, 2094 (1938). — D. R. READ, W. TAYLOR: Ebenda 1938, 478, 1872. — Siehe auch: J. STEIGMAN, L. P. HAMMETT: J. Amer. chem. Soc. 79, 2536 (1937). — N. T. FARINACCI, L. P. HAMMETT: Ebenda 59, 2542 (1937). — G. W. BESTE, L. P. HAMMETT: Ebenda 62, 2481 (1940). — E. A. MOELWYN-HUGHES. Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 164, 295 (1938). — R. A. Ogg jr.: J. Amer. chem. Soc. 60, 2000 (1938); 61, 1946 (1939).

Das Reaktionsbild für den bimolekularen Ablauf der Halogenwasserstoffabspaltung wird in folgender Weise dargestellt:



Das Reaktionsschema für den monomolekularen Vorgang der Halogenwasserstoffabspaltung ist:



Während bei den bimolekularen Umsätzen die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Hydroxylienkonzentration ist, ist sie bei den monomolekularen Reaktionen unabhängig davon. Bei hoher Hydroxylienkonzentration und

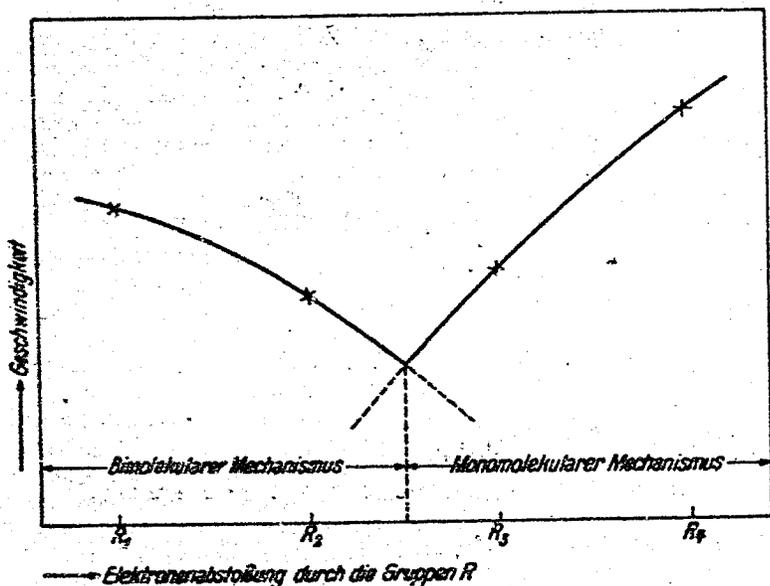
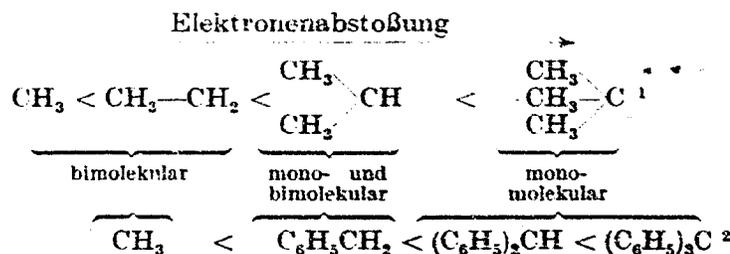


Abb. 3. Geschwindigkeit der Hydrolyse beziehungsweise Halogenwasserstoff-Abspaltung der Alkylhalogenide in Abhängigkeit von der Elektronenabstoßung der Substituenten, schematisch.

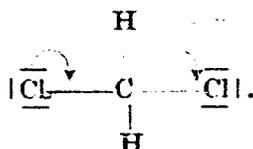
bei Gruppen (R), die schwach elektronenabstoßend sind, überwiegt der bimolekulare Chemismus über den monomolekularen sowohl bei der Hydrolyse als auch bei der Halogenwasserstoffabspaltung. Bei stärkerer Elektronenabstoßung wird bei beiden Reaktionen die Annäherung des Hydroxyliens an das Alkylhalogenid, bei der Halogenwasserstoffabspaltung obendrein die Abionisierung des  $\beta$ -Wasserstoffatoms erschwert, so daß die Geschwindigkeit der bimolekularen Reaktion

mit dem Bestreben der Gruppen, Elektronen abzugeben, absinkt. Da die Elektronenabstoßung aber die Loslösung des Halogens als Anion begünstigt, steigt mit der Tendenz, Elektronen abzuspalten, die Geschwindigkeit der monomolekularen Reaktion. Die Geschwindigkeit als Funktion der Elektronenabstoßung der Gruppen gibt das Schaubild der Abb. 3.

Der Einfluß der Alkylgruppen bei der Hydrolyse von Alkylhalogeniden läßt sich durch nachstehendes Schema veranschaulichen:



Halogensubstituenten fördern gleichfalls den monomolekularen Ablauf der Hydrolyse, indem eines ihrer einsamen Elektronenpaare anteilig wird und dadurch die Abionisierung des anderen Halogensubstituenten erleichtert wird.



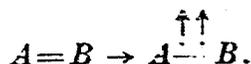
Die Hydrolyse von Benzylidenchlorid und Benzotrichlorid erfolgt nach dem monomolekularen Mechanismus<sup>3</sup>.

Die Halogenwasserstoffabspaltung der Isopropylhalogenide erfolgt im Gegensatz zur Hydrolyse noch nach dem bimolekularen Mechanismus. Das tertiäre Butylhalogenid reagiert hingegen ebenso wie bei der Hydrolyse nach dem monomolekularen Mechanismus<sup>4</sup>. Aus der Feststellung<sup>5</sup>, daß in 80% Alkohol bei 25° C 17% tertiäres Butylchlorid und 13% tertiäres Butylbromid bzw. -jodid Halogenwasserstoffabspaltung erleiden, ist die Aufteilung der beiden Reaktionen: Hydrolyse und Olefinbildung ersichtlich.

## IX. Die Doppelbindung und die Säure-Basen-Katalyse.

Bei eben gebauten Molekeln unterscheidet die Quantentheorie von den beiden Elektronendubletts der Doppelbindung zwischen dem Elektronenpaar 1. Art oder  $\sigma$ -Elektronenpaar und dem Elektronenpaar 2. Art oder  $\pi$ -Elektronenpaar. Die  $\pi$ -Elektronen sind wesentlich leichter verschiebbar als das  $\sigma$ -Elektronenpaar, das dem Elektronendublett der einfachen Bindung entspricht. Die einsamen Elektronen von Atomen (wie Halogen, Sauerstoff, Stickstoff), die einer C—C-Doppelbindung konjugiert sind, kommen  $\pi$ -Elektronen gleich. Die leichte Verschiebbarkeit der  $\pi$ -Elektronen<sup>6</sup> führt zu folgenden Möglichkeiten:

1. Biradikalstruktur. Die  $\pi$ -Elektronen werden entkoppelt, der Spin ist parallel gerichtet:



Die entkoppelten Elektronen stoßen sich also ab.

<sup>1</sup> Mit Alkali in wässrigem Alkohol. C. A. L. DE BRUYN, A. STEGER: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 16, 41, 311 (1899). — G. H. GRANT, C. N. HINSHELWOOD: J. chem. Soc. [London] 1933, 258. — E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD, U. G. SHAPIRO: Ebenda 1936, 225. — E. D. HUGHES gemeinsam mit U. G. SHAPIRO, K. A. COOPER, L. C. BATEMAN: Ebenda 1935, 255; 1937, 1177, 1183, 1187.

<sup>2</sup> Hydrolyse in Wasser oder wässrigem Aceton. S. C. J. OLIVIER, A. P. WEBER: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53, 869, 891 (1934). — S. C. J. OLIVIER: Ebenda 56, 247 (1937). — A. M. WARD: J. chem. Soc. [London] 1927, 2285. — A. C. NIXON, G. E. K. BRANCH: J. Amer. chem. Soc. 58, 492 (1936).

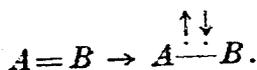
<sup>3</sup> S. C. J. OLIVIER, A. P. WEBER: a. a. O.

<sup>4</sup> E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD, A. D. SCOTT: J. chem. Soc. [London] 1937, 1271.

<sup>5</sup> K. A. COOPER, E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD: J. chem. Soc. [London] 1937, 1280.

<sup>6</sup> Siehe z. B. E. HÜCKEL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 766 (1937).

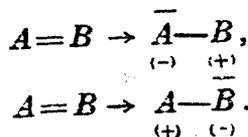
## 2. Gelockerte Struktur.



Die entkoppelten Elektronen haben antiparallelen Spin.

Da die  $\pi$ -Elektronen auch nach ihrer Entkopplung räumlich nahe bleiben, besteht noch immer „Spinkompensation“. Die Struktur ist daher nur als gelockert zu bezeichnen.

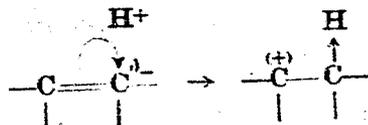
## 3. Zwitterionische Strukturen:



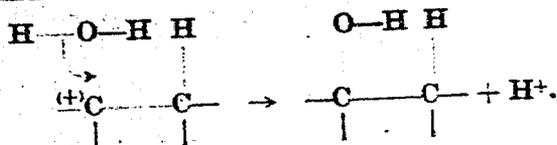
Bei Lösungsreaktionen spielt insbesondere die polarisierte Doppelbindung  $\overset{-}{A}-\overset{+}{B}$  bzw.  $\overset{+}{A}-\overset{-}{B}$ , die im Grenzfalle das Zwitterion  $\overset{-}{A}-\overset{+}{B}$ ,  $\overset{+}{A}-\overset{-}{B}$  gibt, eine hervorragende Rolle. Für die Säure-Basen-Katalyse ist das Verhalten der C—C-Doppelbindung und der C—O-Doppelbindung besonders aufschlußreich.

## 1. Aliphatische C-C-Doppelbindung.

Bei der Wechselwirkung des Wasserstoffions mit der ungesättigten Molekel wird die Doppelbindung polarisiert, und das Proton lagert sich an das negativ polarisierte Kohlenstoffatom an:



Bei der Hydratation zieht nun die positive Ladung des anderen Kohlenstoffatoms das Hydroxylion einer Wassermolekel an sich, wodurch der entsprechende Alkohol entsteht und das Wasserstoffion zurückgebildet wird.



Stehen an dem einen Kohlenstoff elektronenabstoßende Gruppen, wie Alkylgruppen, so wird die Doppelbindung besonders stark polarisiert und dadurch die Hydratation erleichtert. H. J. LUCAS und W. F. EBERZ<sup>1</sup> studierten die Kinetik der *Hydratation des Isobutens* in salpetersaurer Lösung, wobei die ionale Konzentration durch Zugabe von Natriumnitrat konstant gehalten wurde. Sie fanden die Hydratationsgeschwindigkeit proportional der Kohlenwasserstoffkonzentration und der Säurekonzentration. LUCAS und YUN-PU-LIU<sup>2</sup> erhielten ähnliche Ergebnisse bei der *Hydratation von Trimethyläthylen*, katalysiert durch Schwefelsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, *p*-Toluolsulfonsäure, Pikrinsäure, Oxalsäure, Essigsäure. Die katalytische Wirksamkeit der Säure geht mit ihrer Stärke symbar. Sie besteht nach obiger Darstellung in der Polarisierung der Doppelbindung. Die gleiche Funktion wird den Säurekatalysatoren bei der die Hydratation begleitenden Isomerisierung und Polymerisation<sup>3</sup> zugebracht, wengleich der Mechanismus dieser Reaktionen<sup>4</sup> noch

<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. 56, 460 (1934).

<sup>2</sup> J. Amer. chem. Soc. 56, 2138 (1934).

<sup>3</sup> Siehe B. EISENBERG: Tautomerie und Mesomerie, a. a. O. S. 107.

<sup>4</sup> Siehe W. THEILACKER, W. BREITENBACH im gleichen Bande des Handbuchs.

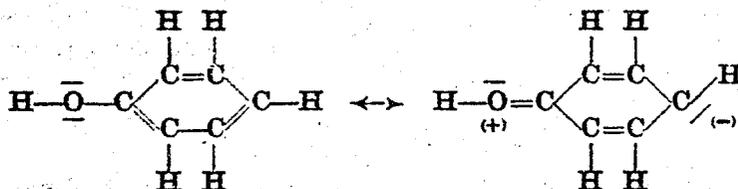


Verdünnte Schwefelsäure ist für beide Reaktionen Katalysator. Das Wasserstoffion wirkt dabei verstärkend auf die durch die Substituenten bedingte Polarisiertheit.

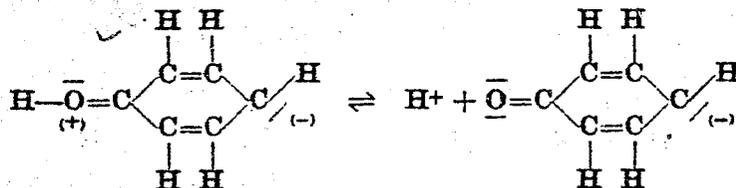
Auch die Katalyse der *Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure* wird nach den Untersuchungen von E. M. TERBY und L. EICHELBERGER<sup>1</sup> auf die Polarisierung der Äthylendoppelbindung durch Katalysatoren zurückgeführt, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Maleinsäure (selbst als Katalysator) und Rhodankalium, wodurch die Drehbarkeit der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome frei und die Umlagerung ermöglicht wird<sup>2</sup>.

## 2. Aromatische C-C-Doppelbindung.

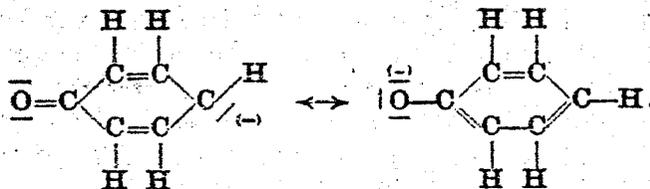
Verfügt ein Kohlenstoffatom im Benzolkern über ein einsames Elektronenpaar, so ermöglicht es der Eintritt eines Kations als Substituenten. Solche kationische Substitutionsreaktionen sind die Deuterierung, Halogenierung, Nitrierung und Sulfurierung aromatischer Verbindungen sowie die Synthesen nach FRIEDEL und CRAFTS. Bereits im Benzolkern vorhandene Substituenten mit einsamen Elektronenpaaren wie Halogen, die Hydroxyl- oder Aminogruppe liefern durch Mesomerie das einsame Elektronenpaar des Kohlenstoffatoms, das für die kationische Substitution notwendig ist<sup>3</sup>. Als Beispiel diene die *Deuterierung des Phenols*<sup>4</sup>. Die Grenzstrukturen des mesomeren Phenols sind:



In dieser mesomeren Grenzstruktur wird das Proton der OH-Gruppe leicht abgespalten. Phenol ist also wegen der Mesomerie saurer als Methanol:



Mit diesem Ketoion ist das Phenolation mesomer:



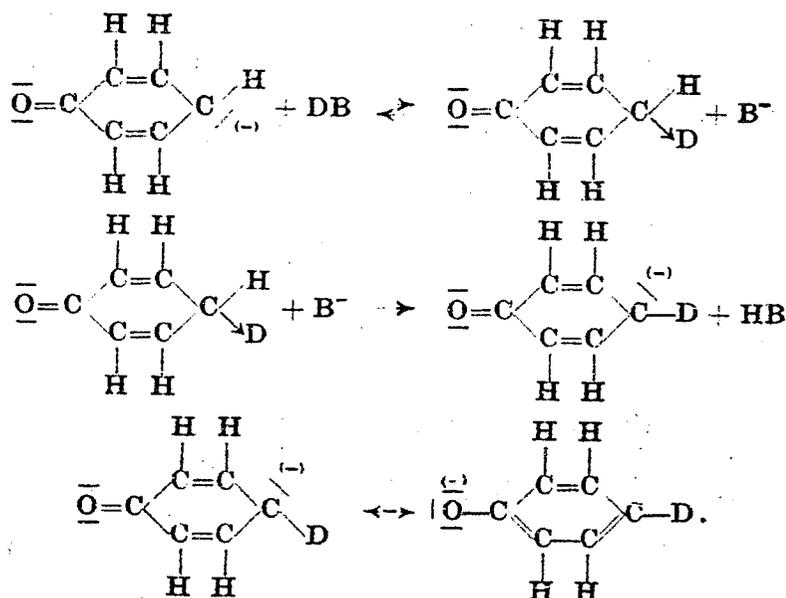
<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. 47, 1402 (1925).

<sup>2</sup> Vgl. R. WEGSCHEIDER: Z. physik. Chem. 34, 290 (1900). — H. MEERWEIN, J. WEBER: Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1266 (1925). — T. W. J. TAYLOR, D. C. V. ROBERTS: J. chem. Soc. [London] 1933, 1439.

<sup>3</sup> Literatur über diesen Substitutionsmechanismus: A. LAFWORTH: J. chem. Soc. [London] 1922, 416. — W. O. KERMAK, R. ROBINSON: Ebenda 427. — R. ROBINSON: Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge 14. Stuttgart: F. Enke. — B. EISTERT: Ebenda 40, 88.

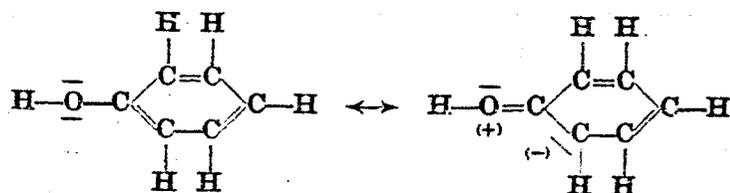
<sup>4</sup> CH. K. INGOLD, C. G. RAISEN, C. L. WILSON: J. chem. Soc. [London] 1936, 1637. — M. KOZUMI, T. TITANI: Bull. chem. Soc. Japan 13, 681 (1938).

Der negativ geladene Kohlenstoff des Ketoions vermag ein Deuteron der Säure DB zu binden unter Bildung einer schweren Ketonmolekel, aus der sich bei weiterer Reaktion mit der Base B das schwere Ketoion ergibt, das mit dem schweren Phenolation mesomer ist.



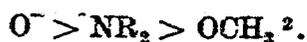
Dieser Mechanismus wird allen Versuchsergebnissen gerecht. Phenol tauscht bei der Auflösung in schwerem Wasser seinen Hydroxylwasserstoff sehr rasch gegen Deuterium aus. Austausch der Kernwasserstoffe hingegen geht nur bei Zusatz von Alkali vorstatten. Die Geschwindigkeit dieser Austauschreaktion ist am größten, wenn die Konzentration des zugefügten Hydroxylions die Hälfte des Phenols ist, sie sinkt wieder auf einen geringen Betrag ab, wenn das Hydroxyd dem Phenol äquivalent ist. Demnach ist die für die Geschwindigkeit maßgebliche Reaktion in erster Linie der Umsatz von Phenolation und Phenol, wobei das Phenol als Säurekatalysator wirkt, indem es den Hydroxylwasserstoff gegen Deuterium rasch austauscht<sup>1</sup> und das Deuteron an das mesomere Phenolation unter Rückgewinnung des Protons abgibt.

Bei Phenol werden außer dem *p*-ständigen Wasserstoff noch die beiden *o*-ständigen Wasserstoffe leicht ausgetauscht, entsprechend den dem ortho-Kohlenstoffatom durch die Mesomerie:



zur Verfügung gestellten einsamen Elektronenpaar.

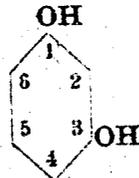
Der fördernde Einfluß der Substituenten im Benzolkern auf die Deuterierung wird durch folgende Reihenfolge dargestellt:



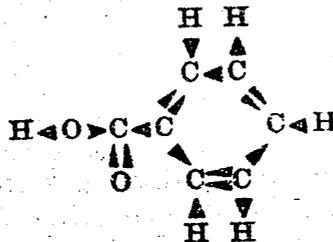
<sup>1</sup> Der Austausch erfolgt wieder in Form des Protons und Deuterons; die bei steigendem Zusatz von Alkali schließlich erreichte Endgeschwindigkeit ist der Reaktion zwischen Phenolation und Wasser zuzuschreiben.

<sup>2</sup> O. RERTZ: Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. SCHWAB, Bd. II, S. 282. Wien: Springer 1940.

Beim Resorcin<sup>1</sup> erfolgt neben der Austauschreaktion in alkalischer Lösung auch eine solche in saurer Lösung. Die zeitbestimmende Reaktion ist der Umsatz zwischen der Resorcinmolekel und dem  $D_3O^+$ -Ion. In alkalischer Lösung ist die Deuterierung des Resorcins viel verwickelter. Einfach und zweifach geladene Resorcinanionen werden substituiert, als Protongeber wirken Wasser und unionisiertes Resorcin. Zwei der Kernwasserstoffe werden gleich schnell, der dritte mehrfach langsamer, der vierte überhaupt nicht ausgetauscht. Offenbar werden die Wasserstoffe 4 und 6, die zu den beiden Hydroxylgruppen in *o,p*-Stellung stehen, gleich rasch substituiert, während der *o,o*-ständige Wasserstoff<sup>1</sup> 2 langsamer und der *m,m*-ständige Wasserstoff 5 nicht ausgetauscht wird.



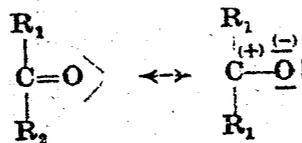
Die Carboxylgruppe wirkt auf den Austausch hemmend, so können bei der *m*-Oxybenzoesäure nur zwei Kernwasserstoffe substituiert werden. Wie aus nachstehender Elektronenformel ersichtlich ist, wird durch den alternierend induk-



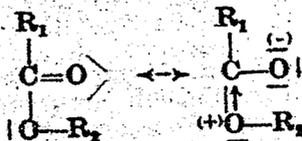
tiven Effekt die Elektronendichte an den zum Kohlenstoff mit der Carboxylgruppe ortho- und paraständigen Kohlenstoffatomen herabgesetzt, das sind gerade die Stellen, welchen durch den elektromeren Effekt des OH-Sauerstoffs in der *m*-Oxybenzoesäure erhöhte Elektronendichte zukommt.

### 3. C-O-Doppelbindung.

Sauerstoff ist infolge der höheren Kernladungszahl elektronenaffiner als Kohlenstoff, daher weist die Carbonylgruppe bereits für sich Mesomerie mit der zwitterionischen Form auf:

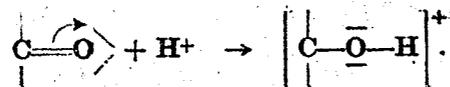


Die Aufrichtung der Doppelbindung kann noch durch die Substituenten  $R_1$  und  $R_2$  mit ungesättigten Gruppen ( $\pi$ -Elektronen), die zur C-O-Doppelbindung konjugiert sind, erhöht werden. Dabei wird die Oktettlücke am Kohlenstoff durch die  $\pi$ -Elektronen derselben aufgefüllt. So besteht folgende Mesomerie bei den Estern:

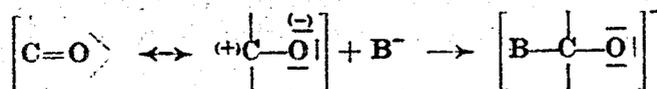


<sup>1</sup> K. H. GEIB: Z. physik. Chem., Abt. A 180, 211 (1937).

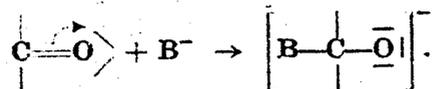
Außer auf die Polarisiertheit im Ruhezustand haben die Substituenten auf die Polarisierbarkeit der Carbonylgruppe bei chemischen Umsätzen besonderen Einfluß. Dabei vermag sich der negativ polarisierte Sauerstoff der Carbonylgruppe mit Kationen zu verbinden, während die Oktettlücke des Carbonylkohlenstoffs durch Anionen aufgefüllt werden kann. So wird als Primärreaktion bei der Säurekatalyse der *Halogenierung von Ketonen* die Anlagerung des Protons an den polarisierten Carbonylsauerstoff angesehen<sup>1</sup>:



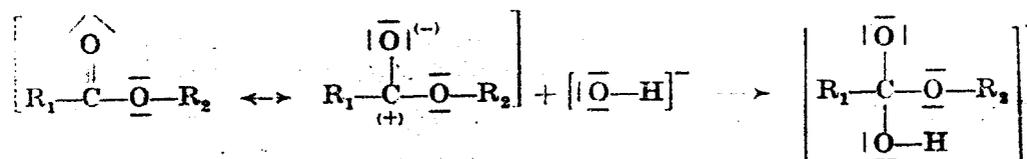
Nach WATSON<sup>2</sup> ist hingegen die Primärreaktion bei der Basenkatalyse der *Halogenierung der Ketone* der Eintritt der Base in die Oktettlücke des Carbonylkohlenstoffs<sup>3</sup>:



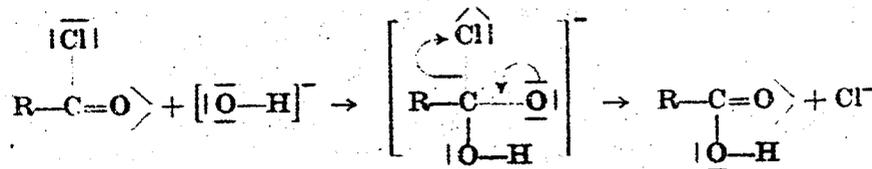
in anderer Darstellung:



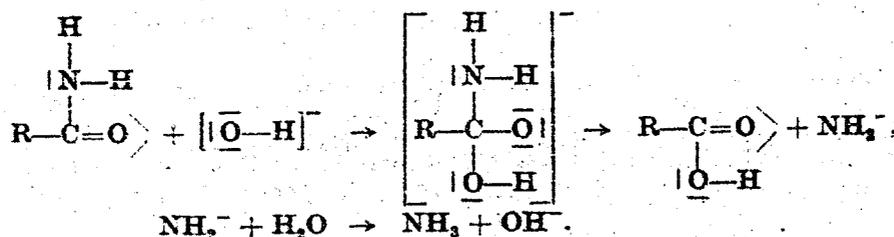
In ähnlicher Weise erfolgt die erste Teilreaktion bei der Basenkatalyse der *Esterverseifung*<sup>4</sup>:



bei der durch Hydroxylium katalysierten *Hydrolyse der Säurechloride*<sup>5</sup>:



und bei der durch Hydroxylium katalysierten *Hydrolyse der Säureamide*<sup>6</sup>:



<sup>1</sup> Der gesamte Reaktionsmechanismus ist auf S. 46 zu ersehen.

<sup>2</sup> Siehe S. 48. <sup>3</sup> Siehe dagegen S. 46. <sup>4</sup> Siehe S. 52.

<sup>5</sup> Die Säurechloridhydrolyse wird durch Wasserstoffion nicht katalysiert. G. BERGER, S. C. J. OLIVIER: *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 46, 516 (1927). — M. H. PALOMAA, R. LEIMU: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 66, 813 (1933). — R. LEIMU: *Ebenda* 70, 1040 (1937). — J. R. VELASCO, A. OLLERO: *An. Soc. españ. Fisica Quim.* 34, 179 (1936); 35, 76 (1937). — Alkoholyse von Säurechloriden siehe z. B. G. E. K. BRANCH, A. C. NIXON: *J. Amer. chem. Soc.* 58, 2499 (1936).

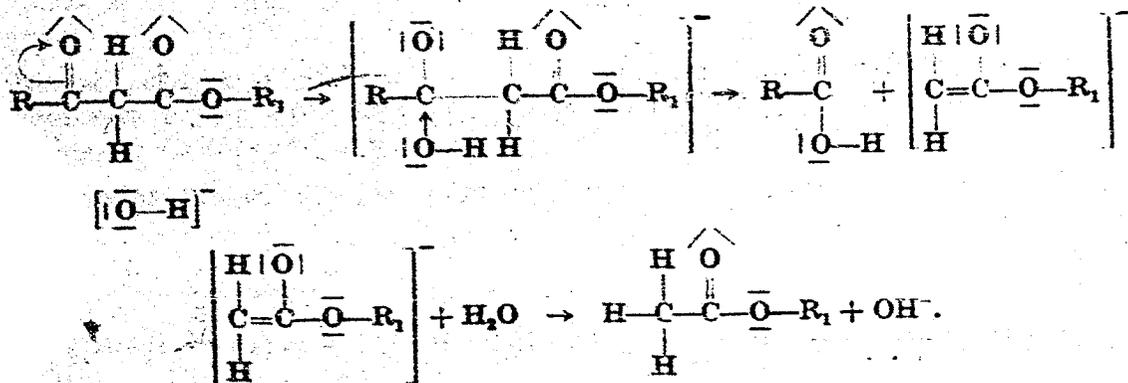
<sup>6</sup> Siehe J. C. CROCKER: *J. chem. Soc. [London]* 1907, 593. — J. C. CROCKER, F. H. LGWE: *Ebenda* 1907, 952. — Über die durch Wasserstoffion katalysierte Hydrolyse siehe S. 24.

Auch die Anionenkatalyse der *Säureanhydrid-Hydrolysen* kommt nach den Untersuchungen von KILPATRICK<sup>1</sup> durch Anlagerung des Anions an den positiv polarisierten Carbonylkohlenstoff in Gang.

Der Substituenteneinfluß auf die Polarisierung der Carbonyldoppelbindung ist bei der durch Hydroxylium katalysierten *Hydrolyse der  $\beta$ -Keton säureester* besonders klar zu ersehen<sup>2</sup>. Wie oben dargelegt wurde, wird in der Carboxylgruppe die Oktettlücke des Carbonylkohlenstoffs durch  $\pi$ -Elektronen des Alkoxy-sauerstoffs teilweise aufgefüllt:

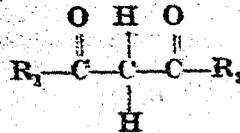


Daher lagert sich bei den  $\beta$ -Keton säureestern das Hydroxylium vorzugsweise an den Ketonkohlenstoff und nicht an den Carboxylkohlenstoff an:

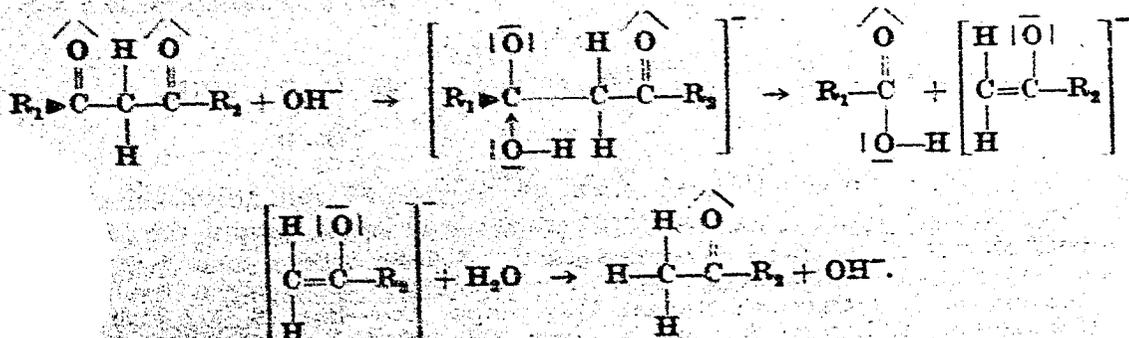


Es geht die Reaktion also hauptsächlich in Richtung der Säuren RCOOH und Essigsäure vor sich.

Bei den  $\beta$ -Diketonen



hingegen tritt das Hydroxylium vorzugsweise an denjenigen Carbonylkohlenstoff, dem der elektronenaffinere Substituent (R) positivere Ladung erteilt. Wirkt R<sub>1</sub> elektronenanziehender als R<sub>2</sub>, so ist das Reaktionsschema:



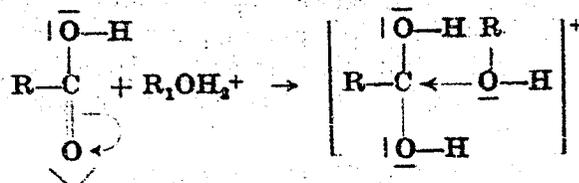
<sup>1</sup> M. KILPATRICK jr.: J. Amer. chem. Soc. 50, 2891 (1928); 52, 1410 (1930).

<sup>2</sup> W. BRADLEY, R. ROBINSON: J. chem. Soc. [London] 1926, 2356. — W. M. KUTZ, H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 52, 4036, 4391 (1930). — R. CONNOR, H. ADKINS: Ebenda 54, 3420 (1932). — R. N. ISHELL, B. WOJCIK, H. ADKINS: Ebenda 54, 3678 (1932). — L. J. BECKHAM, H. ADKINS: Ebenda 56, 1119 (1934).

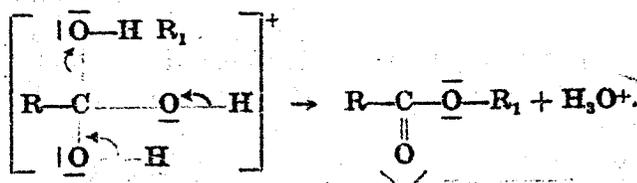
Da die Stärke der Säure  $\text{RCOOH}$  mit der Elektronenaffinität des Substituenten  $\text{R}$  symbat geht, bildet sich bei der Hydroxylienkatalyse der  $\beta$ -Ketonhydrolyse vorwiegend die stärkere Säure.

LOWBYS<sup>1</sup> Mechanismus der durch Säuren katalysierten Veresterungen basiert gleichfalls auf der Polarisierung der Carbonylgruppe. Dabei erweist sich nach GOLDSCHMIDT<sup>2</sup>  $\text{ROH}_2^+$  als besonders katalytisch wirksam.

Indem das Proton von diesem Alkohol-Proton-Komplex zum Carbonylsauerstoff übergeht, lagert sich der restliche Teil des Komplexes an den Carbeniumkohlenstoff<sup>3</sup> der Carbonylgruppe an:



Durch Proton- und Hydroxylienkatalyse entsteht dann der Ester:



Die katalytische Wirkung der Säure (des Protongehbers) beruht sonach auf der Polarisierung der Carbonyldoppelbindung unter Bildung der anlagerungsfähigen Carbeniumstruktur<sup>4, 5</sup>.

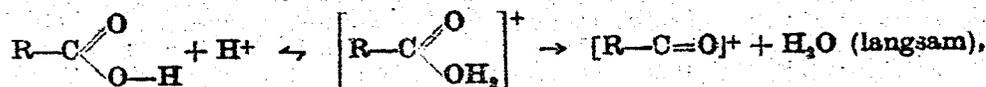
<sup>1</sup> J. chem. Soc. [London] 1923, 827.

<sup>2</sup> H. GOLDSCHMIDT, O. UDBY: Z. physik. Chem. 60, 728 (1907).

<sup>3</sup> B. EISTERT: Tautomerie und Mesomerie, S. 27. Stuttgart: F. Enke 1938.

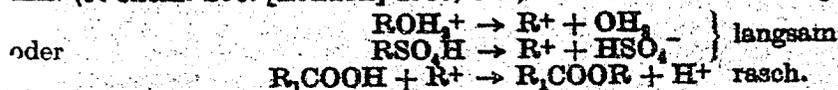
<sup>4</sup> Vgl. P. PFEIFFER: Liebigs Ann. Chem. 376, 295 (1910). — E. H., CH. K. INGOLD: J. chem. Soc. [London] 1932, 756.

<sup>5</sup> S. C. DATTA, J. N. E. DAY und CH. K. INGOLD (J. chem. Soc. [London] 1939, 838) nehmen dagegen an, daß das Proton sich an den Hydroxylsauerstoff der Carboxylgruppe anlagert und der Carbeniumkohlenstoff der Carbonylgruppe, mit dem sich der Alkohol verbindet, durch Wasserabspaltung entsteht.



(Siehe S. 52).

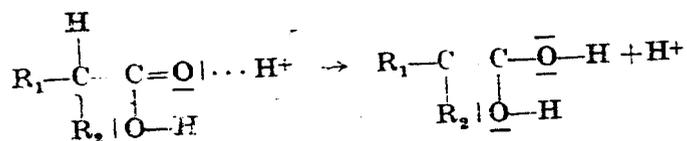
In untergeordnetem Maße kann nach E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD und S. MASTERMAN (J. chem. Soc. [London] 1939, 840) auch die Reaktionsfolge ablaufen:



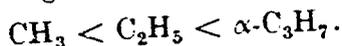
Trotz des zahlreichen Untersuchungsmaterials ist der Reaktionsmechanismus noch keineswegs geklärt. J. W. BAKER und E. ROZENSZTEIN haben in ihrer Abhandlung im Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. SCHWAB, Bd. II, S. 185, Wien: Springer 1940, den Befund K. C. BAILEYS (J. chem. Soc. [London] 1928, 1204, 3256) besonders hervor, daß die Hälfte der unkatalysierten Esterbildung aus Essigsäure und Äthylalkohol durch eine heterogene Reaktion an der Glaswand zustande kommt, und weisen darauf hin, daß in allen bisherigen Untersuchungen unterlassen wurde, den heterogenen Anteil der katalytischen Esterbildung zu studieren.

Aus der umfangreichen Literatur seien noch folgende Arbeiten zitiert: R. WAGSCHNEIDER: Mh. Chem. 18, 629 (1897); 27, 777 (1906); Österr. Chemiker-Ztg. 4, 1

Die Säurekatalyse der *Racemisierung von Carbonylverbindungen* wird auch auf die Polarisierung der Doppelbindung durch das Wasserstoffion zurückgeführt<sup>1</sup>. Der induzierende Einfluß des Protons wird durch die Gleichung



wiedergegeben. Eine derartige Polarisierung wird durch den „elektrostatischen Feldeffekt“ elektronenabstoßender Gruppen  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  erleichtert. H. J. BACKER und C. H. K. MULDER<sup>2</sup> reihen für die säurekatalysierte Racemisierung der Verbindungen  $\text{AsO}_3\text{H}_2 \cdot \text{CHR} \cdot \text{COOH}$  die Gruppen nach ihrem beschleunigenden Einfluß auf die Racemisierung:



Das ist gerade die entgegengesetzte Folge wie bei den Basenkatalysen der Racemisierung<sup>3</sup>.

Auch bei vielen anderen organischen Reaktionen wird der Polarisierung der Carbonyldoppelbindung eine entscheidende Bedeutung im Reaktionsmechanismus beigelegt, so z. B. bei der *Cyanhydrinbildung* aus Carbonylverbindungen, bei der *CANNIZZARO-Reaktion*, der *Benzil-Benzilsäure-Umlagerung*, der *MICHAEL-Reaktion*, der *Aldolkondensation*, der *CLAISEN-Kondensation*, der *PERKINSchen Reaktion* und der *KNOEVENAGEL-Kondensation*<sup>4</sup>.

Die in den vorliegenden Kapiteln beschriebenen Einzelreaktionen der Atomgruppen sollen nun speziell an Hand der Säure-Basen-Katalysen der Mutarotation, der Halogenierung der Ketone und der Esterverseifung in ihrer Wechselbeziehung und in ihrem Zusammenwirken zur Darstellung gebracht werden.

(1901). — R. WEGSCHEIDER, A. KAILAN: Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 1054 (1906). — R. WEGSCHEIDER, F. FALTIS: Mh. Chem. 33, 185 (1912). — R. WEGSCHEIDER, W. v. AMANN: Ebenda 36, 633 (1915). — H. GOLDSCHMIDT, A. THUESEN: Z. physik. Chem. 81, 30 (1913). — H. GOLDSCHMIDT, R. S. MELBYE: Ebenda 148, 139 (1929). — H. GOLDSCHMIDT, H. HAALAND, R. S. MELBYE: Ebenda 148, 278 (1929). — R. WEGLER: Liebigs Ann. Chem. 498, 62 (1932). — J. KENNER: Nature 130, 309 (1932). — Vgl. hierzu E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD, S. MASTERMAN, J. chem. Soc. [London] 1939, 840. — A. KAILAN und Mitarbeiter: Mh. Chem. 60, 386 (1932); 61, 116 (1932); 62, 284 (1933); 63, 52, 155 (1933); 64, 191, 213 (1934); 68, 109 (1936); 69, 377 (1936); Z. physik. Chem., Abt. A 182, 397 (1938). — A. C. ROLFE, C. N. HINSHELWOOD: Trans. Faraday Soc. 30, 935 (1934). — A. T. WILLIAMSON, C. N. HINSHELWOOD: Ebenda 30, 1145 (1934). — C. N. HINSHELWOOD, A. R. LEGARD: J. chem. Soc. [London] 1935, 587. — E. W. TIMM, C. N. HINSHELWOOD: Ebenda 1938, 862. — R. A. FAIRCLOUGH, C. N. HINSHELWOOD: Ebenda 1939, 593. — SHU-LIN P'ENG, R. H. SAFFO, R. P. LINSTAD, D. M. NEWITT: Ebenda 1938, 784. — H. A. SMITH: J. Amer. chem. Soc. 61, 254, 1176 (1939). — H. A. SMITH, C. H. REICHARDT: Ebenda 65, 605 (1941). — R. J. HARTMANN gemeinsam mit L. B. STORMS, A. G. GASSMANN: Ebenda 61, 2167 (1939); 62, 1559 (1940).

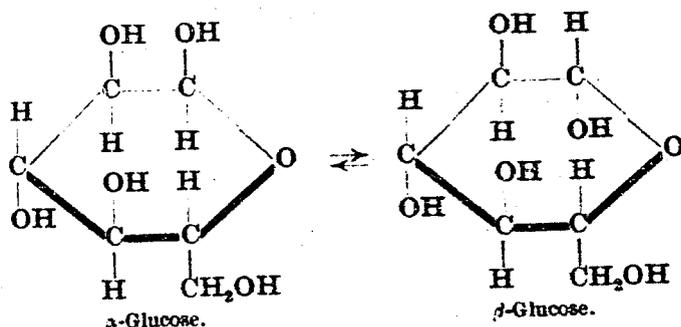
<sup>1</sup> Basenkatalyse der Racemisierung, S. 22. Mechanismus der Racemisierung nach LOWRY, S. 43.

<sup>2</sup> Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam 81, 301 (1928). <sup>3</sup> Siehe S. 23.

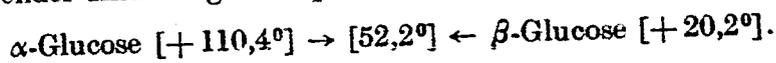
<sup>4</sup> Siehe J. W. BAKER, E. ROTHSTEIN: Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. SCHWAB, Bd. II. Wien: Springer 1940. — Außerdem siehe hinsichtlich der Aldolkondensation insbesondere K. F. BONHOEFFER, W. D. WALTERS: Z. physik. Chem., Abt. A 181, 441 (1938) (vgl. hierzu R. P. BELL: J. chem. Soc. [London] 1937, 1637) und hinsichtlich der CANNIZZARO-Reaktion K. H. GEIB: Z. physik. Chem., Abt. A 169, 41 (1934); Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2627 (1938). — H. FREDENHAGEN, K. F. BONHOEFFER: Z. physik. Chem., Abt. A 181, 379 (1938). — A. EITEL, G. LOCK: Mh. Chem. 72, 38 (1939).

X. Mutarotation der Glucose<sup>1</sup>.

Die Umwandlung von  $\alpha$ -Glucose in eine Gleichgewichtsmischung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose<sup>2</sup>



ist mit folgender Änderung der optischen Drehung verknüpft<sup>3</sup>:



Nach TH. M. LOWBY<sup>4</sup> und E. F. ARMSTRONG<sup>5</sup> erfolgt die Umlagerung im Einklange mit allen bisherigen Erfahrungen<sup>6</sup> in der Weise, daß intermediär der „offene“ Aldehyd entsteht, wodurch das durch Ringbildung mit Sauerstoff entstandene asymmetrische Zentrum zwischenzeitlich verschwindet.

Der Übergang der Glucose in den „offenen“ Aldehyd ist eine prototrope Reaktion; das Bruttoergebnis dieses Umsatzes ist die Wanderung des Wasserstoffatoms von der Hydroxylgruppe des der Sauerstoffbrücke benachbarten Kohlenstoffatoms zum Brückensauerstoff, wobei die Ringbindung gelöst wird. Nach TH. M. LOWBY<sup>7</sup> erfolgt die prototrope Umlagerung nicht durch Überspringen des Wasserstoffatoms von einer Stelle zur anderen innerhalb der Molekel, sondern durch Loslösung eines Protons aus einem Teil der Molekel mit Hilfe einer im Medium enthaltenen Base, eines Protonnehmers, und durch Anlagerung eines Protons an einen anderen Teil der Molekel mit Hilfe einer Säure, eines Protongebers des betreffenden Systems. Ist das Medium amphoterer Natur, wie beispielsweise Wasser, so vereinigen sich in diesem Stoffe die für die Katalyse notwendigen sauren und basischen Eigenschaften. Amphotere Stoffe sind daher für diese Reaktion vollkommene Katalysatoren. Daß das Medium einen entscheidenden Einfluß auf die Mutarotation hat, erhellt insbesondere aus den experimentellen Ergebnissen von LOWBY und seinen Mitarbeitern RICHARDS<sup>8</sup> und FAULKNER<sup>9</sup>:

1. Pyridin, das sich in trockenem Zustand als inaktiv erweist, gibt mit der zweifachen Menge Wasser vermischt die Höchstgeschwindigkeit der Mutarotation von Tetramethylglucose. Sie ist etwa 20mal so groß wie die Geschwindigkeit in reinem Wasser.

<sup>1</sup> Über die Kinetik der Mutarotation siehe S. 3, weiter siehe S. 9.

<sup>2</sup> C. TANRET: Bull. Soc. chim. France (3) 18, 733 (1895). — B. TOLLENS: Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 922 (1883).

<sup>3</sup> DUBRUNFAUT: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 28, 38 (1846).

<sup>4</sup> J. chem. Soc. [London] 1903, 1316.

<sup>5</sup> J. chem. Soc. [London] 1903, 1305.

<sup>6</sup> N. A. SÖRENSEN: Kong. norske Vidensk. Selsk., Skr., Trondheim 1937, Nr. 2. — R. KUHN, L. BIRKOFER: Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1535 (1938). — E. MÜLLER: Neuere Anschauungen der organischen Chemie, S. 48. Berlin: Springer 1940.

<sup>7</sup> J. chem. Soc. [London] 1925, 1371.

<sup>8</sup> TH. M. LOWBY, E. M. RICHARDS: Ebenda 1925, 1385.

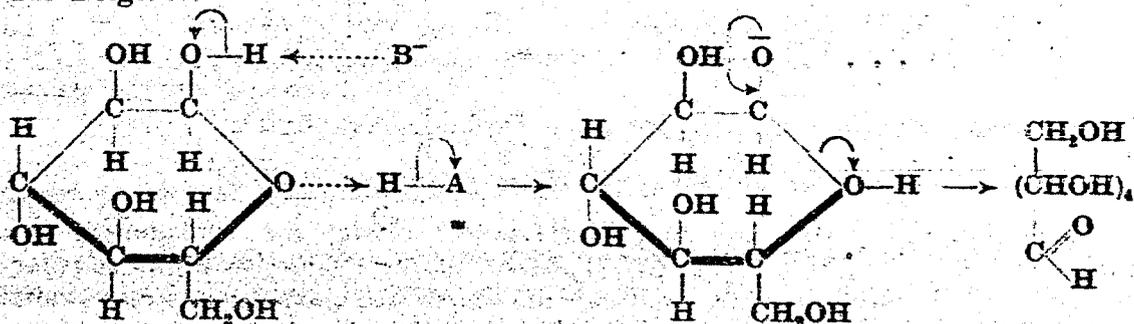
<sup>9</sup> TH. M. LOWBY, I. J. FAULKNER: Ebenda 1925, 2883.

2. Kresol hat ebenso wie Pyridin in trockenem Zustand keine nennenswerte katalytische Wirkung.

3. Eine Mischung von etwa zwei Teilen Kresol und einem Teil Pyridin — beide so weit getrocknet, daß sie einzeln inaktiv sind — ist auf die Mutarotation der Tetramethylglucose ungefähr 20mal wirksamer als Wasser.

Von diesen Erfahrungstatsachen ausgehend, entwirft LOWRY<sup>1</sup> eine elektrolitische Theorie der Säure-Basen-Katalyse.

Die Loslösung eines Protons von einer Stelle der Molekel und die Anlagerung eines Protons an einer anderen Stelle der Molekel durch basische und saure Komponenten des Mediums haben die intermediäre Bildung eines Zwitterions zur Folge.



Die Lösung der Bindung zwischen Kohlenstoff und Brückensauerstoff liefert dann diejenigen elektrischen Ladungen, die für die Neutralisierung der Ladungen des Zwitterions und damit zur Bildung des „offenen“ Aldehyds erforderlich sind. Ein Strom von Elektronen geht dabei durch die Molekel. Das Reaktionsbild ist demnach eine Elektrolyse der prototropen Molekel zwischen dem positiven und negativen Pol, die durch basische und saure Komponenten des Mediums erzeugt wurden. Nach LOWRY<sup>2</sup> erfolgt der Angriff der Base und Säure des Mediums an einer einzelnen Molekel gleichzeitig. Die Säure-Basen-Katalyse wäre in diesem Sinne eine trimolekulare Reaktion. Eingehende kinetische Durchrechnungen — wie sie K. J. PEDERSEN<sup>3</sup> und A. SKRABAL<sup>4</sup> vornahmen — zeigen jedoch, daß die Versuchsergebnisse mit einer auf eine einzelne Molekel hintereinander erfolgende Wirkung von Säure und Base völlig vereinbar sind, daß somit die Säure-Basen-Katalyse in eine Aufeinanderfolge von bimolekularen und monomolekularen Reaktionen aufzulösen ist<sup>5</sup>.

Rein chemische Erwägungen über den Substituenteneinfluß auf die durch Säuren katalysierte Mutarotation von stickstoffhaltigen Zuckern führen J. W. BAKER<sup>6</sup> in analoger Weise zu der Anschauung, daß ein gleichzeitiger Angriff von Säure und Base auf diese Zucker nicht in Frage kommt. Im Sinne LOWRYS wäre der Primärprozeß dieser Säurekatalyse durch eine trimolekulare Reaktion zwischen Substrat, der Säure als Protonengeber und dem Wasser als Protonenneher darzustellen:

<sup>1</sup> J. chem. Soc. [London] 1927, 2554.

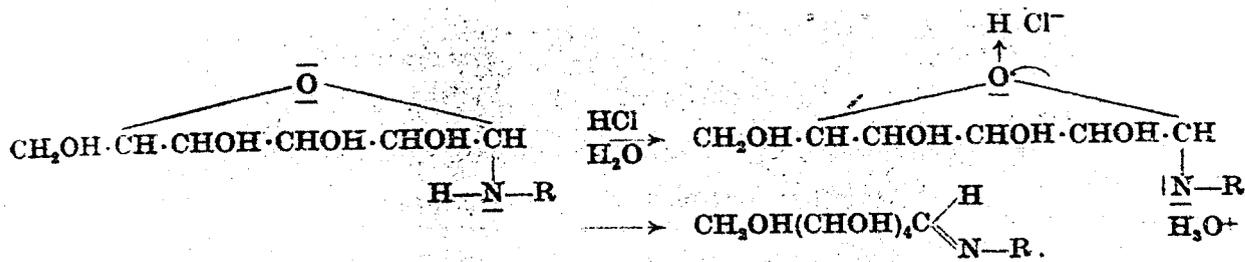
<sup>2</sup> TH. M. LOWRY: Ebenda 1927, 2560.

<sup>3</sup> J. physic. Chem. 88, 581 (1934).

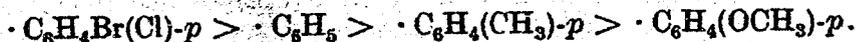
<sup>4</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 46, 146 (1940).

<sup>5</sup> Vgl. auch CA. K. INGOLD, CH. W. SHOPPER, J. F. THORPE: J. chem. Soc. [London] 1926, 1477. — Nach Ansicht von J. C. KENDREW und E. A. MOELWYN-HUGHES liegt für die Mutarotation in rein wässriger Lösung ein einfacher monomolekularer Mechanismus vor. J. C. KENDREW, E. A. MOELWYN-HUGHES: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 175, 385 (1940).

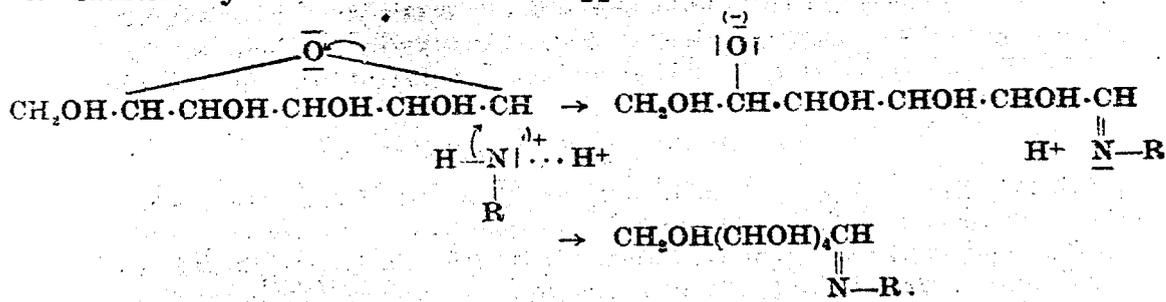
<sup>6</sup> J. chem. Soc. [London] 1928, 1583, 1979; 1929, 1205. — J. W. BAKER, E. ROTHE: Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. SCHWAB, Bd. II, S. 58. Wien: Springer 1940.



Dementsprechend müßte die Mutarotationsgeschwindigkeit um so größer sein, je leichter das Wasserstoffion aus der Atomgruppe NHR abionisieren kann. Die Dissoziationskonstante von RCOOH bzw. ROH dient BAKER als Maß für den Einfluß der Atomgruppe R auf die Abspaltung des Protons. Es ergibt sich darnach für die Atomgruppen R nachstehende Reihenfolge (von links nach rechts geordnet nach abnehmender Wirkung auf die Protonabgabe):

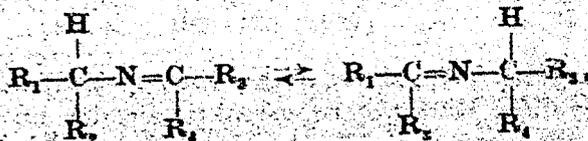


Die Geschwindigkeit der Mutarotation von Tetraacetyl- und Tetramethylglucosidaniliden mit diesen Substituenten steigt hingegen in der Reihenfolge von links nach rechts an, wird also mit abnehmender Säurestärke der NHR-Gruppe größer. BAKER schließt daraus, daß für die Geschwindigkeit der Säurekatalyse dieser Mutarotation die basische Eigenschaft der NHR-Gruppe entscheidend ist und nimmt als prototropen Primärvorgang eine indirekte Wirkung des Säurekatalysators auf die NHR-Gruppe an.



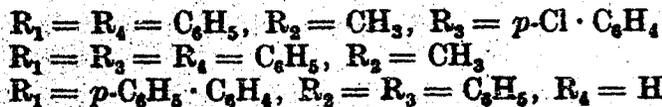
Je basischer die NHR-Gruppe ist, desto näher werden die Wasserstoffionen an diese Atomgruppe herankommen, um so mehr werden die nichtanteiligen Stickstoffelektronen mit den Protonen des Säurekatalysators in Beziehung treten, um so größer wird dadurch das induzierte positive Feld am Stickstoffatom, um so leichter wird der an das Stickstoffatom gebundene leicht bewegliche Wasserstoff als Proton abionisieren. Dieses von BAKER entworfene Reaktionsbild zeigt, daß die Säurekatalyse von Mutarotationen auch ohne Mitwirkung einer Base als Katalysator denkbar ist, daß der Mechanismus also keineswegs an eine ternäre Reaktion zwischen Substrat, Säure und Base gebunden sein muß.

Wie S. K. HSÜ, CH. K. INGOLD und CH. L. WILSON<sup>1</sup> gezeigt haben, läßt sich jedoch das kinetische Verhalten mancher Racemisierungsreaktionen nur nach der LOWBYschen Interpretation verstehen. Die Forscher studierten die prototrope Umwandlung:

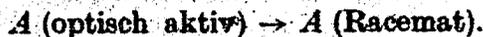


<sup>1</sup> J. chem. Soc. [London] 1935, 1778. — Siehe auch CH. K. INGOLD, CH. L. WILSON, Ebenda 1934, 93.

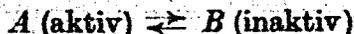
wobei



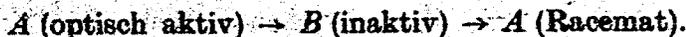
und die Racemisierung der optisch-aktiven Ausgangssubstanz



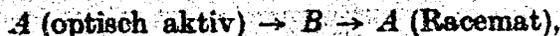
Treten bei der Reaktion:



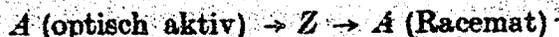
keine optisch inaktiven Zwischensubstanzen intermediär auf, so ist die Geschwindigkeit der Racemisierung von  $A$  gleich der Geschwindigkeit der prototropen Umwandlung:



Bilden sich hingegen beim Umsatz von  $A$  zu  $B$  optisch inaktive Zwischensubstanzen ( $Z$ ), so ist die Racemisierungsgeschwindigkeit von  $A$  größer als die der prototropen Umwandlung

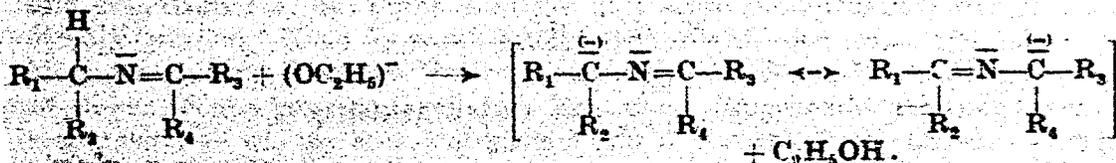


da auch Racemisierung durch die Reaktionsfolge

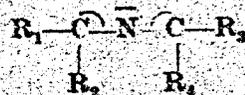


eintritt. Bei vorliegenden Reaktionen ist die Racemisierungsgeschwindigkeit gleich der Geschwindigkeit, die sich aus der prototropen Umwandlung ergibt, daher kann kein optisch inaktives Zwischenprodukt in Erscheinung treten.

Bei der bimolekularen Reaktion zwischen Substrat und dem Katalysator Natriumäthylat

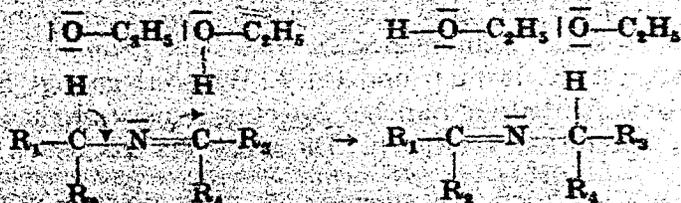


würde nach obiger Mesomerie das symmetrisch gebaute, optisch inaktive Ion



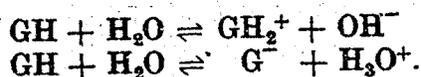
zwischenzeitlich entstehen im Gegensatz zu den Versuchsergebnissen.

Bei der trimolekularen Säure-Basen-Katalyse nach LOWRY:



tritt im Einklange mit den Versuchsergebnissen kein optisch inaktives Zwischenion auf. Daher wird für diese Racemisierungsreaktionen der LOWRYsche Mechanismus als der zutreffende angesehen. Es zeigt sich also, daß sich LOWRYs Theorie der Säure-Basen-Katalyse, wenn auch in eingeschränkterem Geltungsbereiche, doch bewährt.

Vor Aufdeckung der allgemeinen Säure-Basen-Katalyse, bei der auch unionisierte Substrate in Reaktion treten, war die Mutarotation der Glucose Gegenstand vieler Untersuchungen EULERS<sup>1</sup> vom Gesichtspunkte seiner Theorie der „reaktionsvermittelnden Ionen“<sup>2</sup>. Dieser Hypothese liegt die Anschauung zugrunde, daß Ionen viel rascher als Neutralstoffe reagieren, eine Ansicht, die in vielen Fällen unzutreffend ist<sup>3</sup>. Nach EULER reagieren Nichtelektrolyte wie Glucose nur in Form ihrer Ionen — der reaktionsvermittelnden Ionen — die im Gleichgewicht mit der unionisierten Molekel stehen:



Die katalytische Wirkung des Wasserstoffions wird auf die Vermehrung des „reaktionsvermittelnden“ Ions  $\text{GH}_2^+$  infolge der Gleichgewichtsverschiebung durch den Umsatz des Wasserstoffions mit dem Hydroxylion zu Wasser zurückgeführt. In analoger Weise wird die katalytische Wirkung des Hydroxylions mit der Erhöhung der Konzentration von  $\text{G}^-$  erklärt.

MOELWYN-HUGHES, BONHOEFFER und PACSU<sup>4</sup> haben nun gezeigt, daß die katalytische Wirkung des Deuteriumions  $\text{D}_3\text{O}^+$  auf die Mutarotation der Glucose kleiner als die des Hydroxoniumions ist. Auf Grund dieses Befundes kommen BONHOEFFER und REITZ<sup>5</sup> zu dem Schlusse, daß die zeitbestimmende Reaktion bei der Säurekatalyse der Mutarotation die Anlagerung des Protons an die Glucose ist, daß also keine vorgelagerten Gleichgewichte entsprechend der EULERSchen Hypothese bestehen<sup>6</sup>. Das Reaktionsschema EULERS ist eben „nur ein kleiner Ausschnitt aus der Mannigfaltigkeit der Simultanvorgänge“ (A. SKRABAL)<sup>7</sup>; eine allgemeine Bedeutung für die Säure-Basen-Katalyse kommt diesem Reaktionsbilde nicht zu<sup>7, 8</sup>.

## XI. Halogenierung von Ketonen.

DAWSON und seine Mitarbeiter<sup>9</sup> untersuchten eingehend die Halogenierung des Acetons, die sich als eine allgemeine Säure-Basen-Katalyse entpuppte. Als besondere Eigentümlichkeit dieser Säure-Basen-Katalyse ist hervorzuheben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration des Broms

<sup>1</sup> H. v. EULER, A. HEDELIUS: Biochem. Z. 107, 150 (1920). — H. v. EULER, K. MYRBÄCK, E. RUDBERG: Ark. Kem., Mineral. Geol. 8, 1 (1923). — H. v. EULER, A. ÖLANDER, E. RUDBERG: Z. anorg. allg. Chem. 148, 45 (1925). — H. v. EULER, A. ÖLANDER: Ebenda 152, 113 (1926); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 33, 527 (1927).

<sup>2</sup> Siehe z. B. H. v. EULER: Trans. Faraday Soc. 24, 651 (1928). — H. v. EULER, A. ÖLANDER: Z. physik. Chem. 181, 107 (1928); dort auch die übrige Literatur.

<sup>3</sup> Siehe z. B. H. SCHMID, G. MUEB: Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 421 (1937). — H. SCHMID: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 620 (1937).

<sup>4</sup> E. A. MOELWYN-HUGHES; Z. physik. Chem., Abt. B 26, 272 (1934). — E. A. MOELWYN-HUGHES, R. KLAR, K. F. BONHOEFFER: Ebenda Abt. A 169, 113 (1934). — K. F. BONHOEFFER: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 472 (1934). — E. PACSU: J. Amer. chem. Soc. 55, 5056 (1933); 56, 745 (1934). — Siehe auch W. F. K. WYNN-JONES: J. chem. Physics 2, 381 (1934); Chem. Reviews 17, 115 (1935). — W. H. HAMILL, V. K. LA MER: J. chem. Physics 2, 891 (1934); 4, 144, 395 (1936).

<sup>5</sup> Z. physik. Chem., Abt. A 179, 135 (1937).

<sup>6</sup> Vgl. S. 47 und 54.

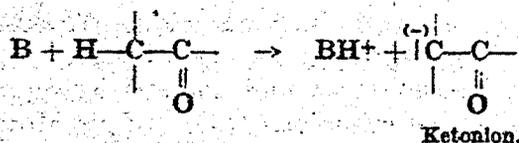
<sup>7</sup> A. SKRABAL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 33, 322 (1927).

<sup>8</sup> J. N. BRÖNSTED: Festschrift udg. af Københavns Univ. 1926.

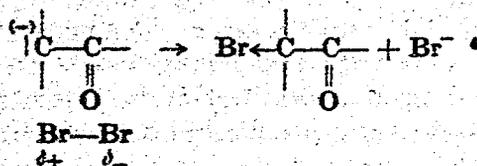
<sup>9</sup> H. M. DAWSON und Mitarbeiter (F. POWIS, TH. W. CRANN, C. K. REIMAN, J. S. CARTER, N. C. DEAN, CH. R. HOSKINS, A. KEY, G. V. HALL, J. E. SMITH): J. chem. Soc. [London] 1913, 2135; 1915, 1426; 1916, 1262; 1926, 2282, 2872, 3166; 1927, 213, 756, 1146; 1928, 543, 1239, 1248, 2844; 1929, 1924.

und Jods ist<sup>1</sup> und daß sie für Brom und Jod gleich ist. Daraus läßt sich die Folgerung ziehen, daß das Halogen an einer Zwischenreaktion beteiligt ist, die der zeitbestimmenden Reaktion nachgelagert ist. Dieser aus der Kinetik gewonnenen Erkenntnis muß jede Vorstellung über den Mechanismus dieser Reaktion Rechnung tragen. Zur Erklärung des Reaktionsverlaufes werden im wesentlichen zwei verschiedene Theorien herangezogen, die mit allen bisherigen Erfahrungen im Einklange stehen. Die eine Theorie geht auf A. LAPWORTH und A. C. O. HANN<sup>2</sup> zurück. In ihrem Sinne erfolgt die Katalyse durch Säuren und durch Basen über zwei ganz verschiedene Wege, während H. B. WATSON<sup>3</sup> ein Reaktionsbild mit gemeinsamem Reaktionsweg für Säuren- und Basenkatalysen entwirft.

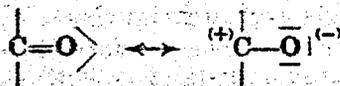
Nach der ersten Anschauung besteht die Katalyse durch Basen primär in dem Übertritt des beweglichen Protons von der Molekel zur Base, zum Protonnehmer.



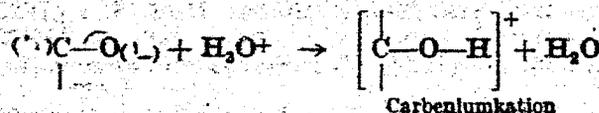
Auf diese zeitbestimmende Reaktion folgt dann der Umsatz mit dem Halogen:



Für die Säurekatalyse wird die Polarisiertheit der Carbonylgruppe als maßgeblicher Faktor angesehen.



Die Wasserstoffionkatalyse der Bromierung von Ketonen kommt dementsprechend durch nachstehende Primärreaktion:

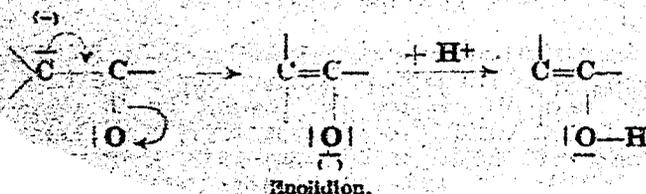


<sup>1</sup> A. LAPWORTH: J. chem. Soc. [London] 1904, 30. — Bei der Chlorierung herrscht hingegen ein anderes Zeitgesetz: P. D. BARLETT: J. Amer. chem. Soc. 56, 967 (1934). — Auch für nichtwässrige Lösungsmittel: W. H. CATHOART, R. H. TREADWAY, H. T. BAISCOE: Proc. Indiana Acad. Sci. 48, 92 (1939).

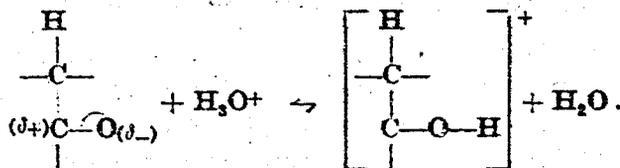
<sup>2</sup> J. chem. Soc. [London] 81, 1512 (1902).

<sup>3</sup> Modern Theories of Organic Chemistry, S. 110, 129. Oxford 1937. — H. B. WATSON, W. S. NATHAN, L. J. LAURIE: J. chem. Physics 3, 170 (1935).

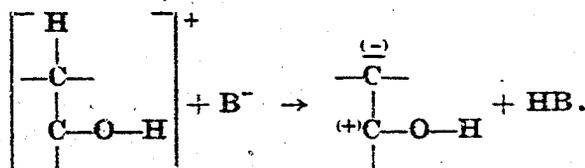
<sup>4</sup> Beim Mechanismus der Enolisierung tritt an die Stelle der Bromreaktion die Reaktionsfolge:



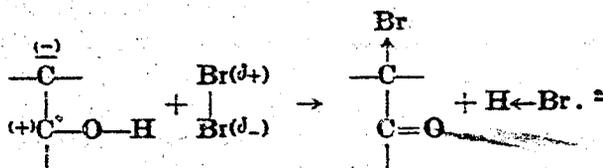
zustande. Im Sinne BONHOEFFERS und REITZS<sup>1</sup> stehen das Keton, Hydroxoniumion und der Ketonprotonkomplex miteinander im Gleichgewicht:



Die zeitbestimmende Reaktion ist die Protonenabgabe dieses Komplexes an die Base  $\text{B}^-$  unter Bildung eines Zwitterions:



Auf diese Reaktionsstufe folgt dann sehr rasch die Bromierung:



Unter Berücksichtigung der Gleichgewichte:

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$$

und

$$K_2 = \frac{[\text{Ketonprotonkomplex}]}{[\text{Keton}][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

errechnet sich die Geschwindigkeit der Bromierung des Ketons:

$$v = k' [\text{Ketonprotonkomplex}][\text{B}^-]$$

zu

$$\begin{aligned} v &= k' K_2 [\text{Keton}][\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-] \\ &= k' K_1 K_2 [\text{Keton}][\text{HB}] = k [\text{Keton}][\text{HB}]. \end{aligned}$$

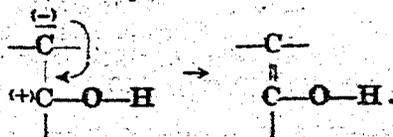
Die Geschwindigkeitsgleichung ist die der allgemeinen Säurekatalyse.

Die Bromierung erfolgt in  $\text{D}_2\text{O}$  mit  $\text{D}_3\text{O}^+$ -Ionen doppelt so rasch als in Wasser mit  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen. Für diese Beschleunigung in schwerem Wasser wird die größere Gleichgewichtskonzentration des Ketondeutonenkomplexes verantwortlich gemacht. Der Befund erhöhter katalytischer Wirksamkeit der Deutonen ist es, der zur obigen Annahme des vorgelagerten Gleichgewichts:

Keton + Hydroxoniumion  $\rightleftharpoons$  Ketonprotonkomplex + Wasser  
führte.

<sup>1</sup> K. F. BONHOEFFER: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 469 (1934). — K. F. BONHOEFFER, O. REITZ: Z. physik. Chem., Abt. A 178, 135 (1937). — O. REITZ: Ebenda 179, 119 (1937). — O. REITZ, J. KOPP: Ebenda 184, 429 (1939).

<sup>2</sup> Im Mechanismus der Enolisierung tritt an Stelle der letzten Teilreaktion mit Brom die elektromere Umlagerung:



Die übrigen Teilreaktionen sind mit denen der Halogenierung identisch.

Nach der aus dem Reaktionsmechanismus abgeleiteten Geschwindigkeitsgleichung

$$v = k' K_1 K_2 [\text{Keton}] [\text{HB}] = k [\text{Keton}] [\text{HB}]$$

ist der Katalysekoeffizient  $k$  das Produkt aus einem wirklichen Geschwindigkeitskoeffizienten  $k'$  und zwei Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  und  $K_2$ ; der Geschwindigkeitskoeffizient ist demnach komplexer Natur. Nur für einen wirklichen Geschwindigkeitskoeffizienten kann aus dessen Abhängigkeit von der Temperatur nach der ARRHENIUSschen Beziehung:

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B$$

die Aktivierungswärme der Reaktion:

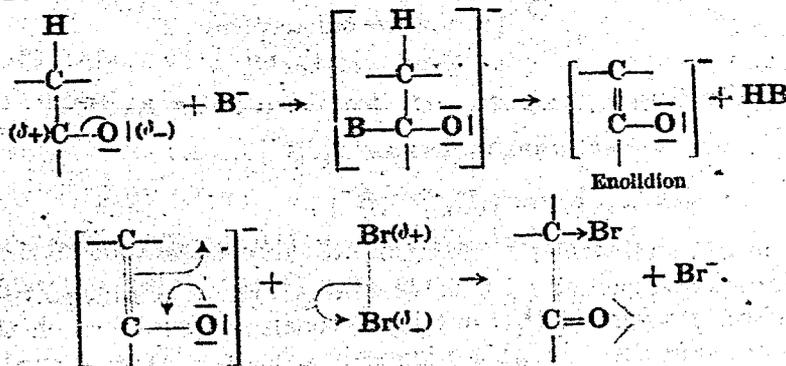
$$q_a = R \cdot A^2$$

und die Aktionskonstante  $k_a$

$$\ln k_a = B$$

berechnet werden<sup>2</sup>. Ist — wie bei vorliegendem Reaktionsmechanismus — der Geschwindigkeitskoeffizient komplex, dann kann aus der ARRHENIUSschen Beziehung keine direkte Aussage über Aktivierungsenergie und Aktionskonstante gemacht werden<sup>3</sup>. Es können dann lediglich die Konstanten der ARRHENIUSschen Gleichung ermittelt werden. Die mit der Gaskonstante multiplizierte ARRHENIUSsche Konstante  $A$  ist in diesem Falle nur die „scheinbare“ Aktivierungsenergie<sup>4</sup>.

Nach H. B. WATSON<sup>5</sup> ist auch die Basenkatalyse auf die Polarisiertheit der Carbonylgruppe zurückzuführen:



Die katalytische Wirksamkeit der Basen bei der Halogenierung der Ketone ist im Einklange mit allen prototropen Umwandlungen erheblich stärker als die der entsprechenden Säuren. Der basische Katalysator beschleunigt die Reaktion um so mehr, je größer seine Protonenaffinität ist<sup>6</sup>. Die Katalysatorsäure wirkt um so energischer, je stärker sie ist. So fanden beispielsweise

<sup>1</sup>  $R$  Gaskonstante.

<sup>2</sup> Siehe A. SKRABAL, R. SKRABAL: Z. physik. Chem., Abt. A 181, 449 (1938).

<sup>3</sup> Siehe H. SCHMID: Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. SCHWAB, Bd. II, S. 12. Wien: Springer 1940.

<sup>4</sup> W. S. NATHAN, H. B. WATSON: J. chem. Soc. [London] 1933, 217. — G. F. SMITH: Ebenda 1934, 1744. — D. P. EVANS, V. G. MORGAN, H. B. WATSON: Ebenda 1935, 1167. — CH. K. INGOLD, W. S. NATHAN: Ebenda 1936, 222. — D. P. EVANS: Ebenda 1936, 785. — H. B. WATSON: Trans. Faraday Soc. 34, 165 (1938). — D. P. EVANS, J. GORDON: J. chem. Soc. [London] 1938, 1434. — R. P. BELL, J. K. THOMAS: Ebenda 1939, 1573.

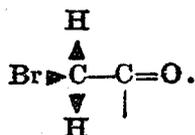
<sup>5</sup> Modern Theories of Organic Chemistry, S. 110, 129f. Oxford 1937.

<sup>6</sup> R. P. BELL, O. M. LIDWELL: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 176, 88 (1904).

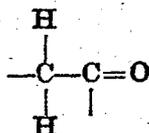
H. M. DAWSON und J. ST. CARTER<sup>1</sup> für die Jodierung des Acetons folgende Katalysekoeffizienten bei 25° C:

$k \cdot 10^4$	. . . . .	$\text{H}_2\text{O}^+$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{OH}^-$
		442	1,5	4,5	10 <sup>7</sup>

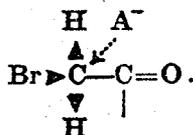
Wird an Stelle von Wasserstoff ein elektronenanziehender Substituent — beispielsweise Bromatom — in die Verbindung eingeführt, so wird zufolge der elektrostatischen Induktion ein Elektronenzug auf die benachbarten Atome ausgeübt<sup>2</sup>.



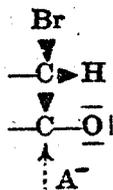
Der induktive Effekt wird positiv (+I) bezeichnet, wenn die Elektronendichte in der Molekelgruppe ansteigt, negativ (−I), wenn sie absinkt. Der induktive Effekt des Bromatoms auf die Gruppe



ist daher negativ. Durch den negativen induktiven Effekt des Bromatoms ionisiert der Wasserstoff leichter ab und wird ein Anion näher an die Stelle des beweglichen Wasserstoffatoms herangebracht:



Nach dem zuerst erläuterten Reaktionsbild der Basenkatalyse muß daher durch Einführung des Bromatoms die Geschwindigkeit der Basenkatalyse erhöht werden. Wie nachstehendes Reaktionsschema zeigt, führt auch der Chemismus nach WATSON zu derselben Folgerung:



In der Tat ergeben die Untersuchungen V. G. MORGANS und H. B. WATSON<sup>3</sup> über die Acetationkatalyse der Bromierung von *p*-substituierten Acetophenonen einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit in der Richtung:



Die von K. J. PEDERSEN<sup>4</sup> durchgeführte Kinetik der durch Anionen katalysierten Bromierung von Äthylacetoacetat und Äthylmonobromoacetoacetat liefert weitere Belege für obige Schlußfolgerung.

Bei den Säurekatalysen hingegen ist die Wirkung der Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit nicht eindeutig. Je größer die Polarisierung der Carbonylgruppe



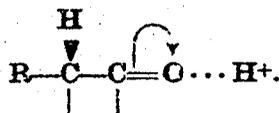
<sup>1</sup> J. chem. Soc. [London] 1926, 2282.

<sup>2</sup> Siehe S. 16.

<sup>3</sup> J. chem. Soc. [London] 1935, 1173.

<sup>4</sup> J. phys. Chem. 37, 751 (1933).

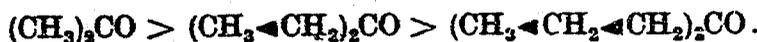
ist, um so schneller tritt das Wasserstoffion in Wechselwirkung mit der Carbonylgruppe. Elektronenabstoßende Substituenten erhöhen die Polarisiertheit der Carbonylgruppe und damit die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls mit der Säure; andererseits erschweren sie die darauffolgende Loslösung des beweglichen Protons.



Ob die Gesamtreaktion der Säurekatalyse durch Einführung derartiger Substituenten beschleunigt oder verzögert wird, hängt davon ab, was für eine der Teilreaktionen ausschlaggebend ist. Bei parasubstituierten Acetophenonen<sup>1</sup> steigt die Geschwindigkeit der Bromierung in der Richtung:



Bei diesen Reaktionen ist für die Geschwindigkeit die Polarisierung der Carbonylgruppe maßgeblich. Tritt dagegen die Methylgruppe direkt an das Kohlenstoffatom mit dem beweglichen Wasserstoffatom, so sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit.



In diesem Falle ist die Abspaltung des beweglichen Protons für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich.

Analog der Bromierung und Jodierung des Acetons verläuft die *Bromierung der Malonsäure*<sup>3</sup>, die *Bromierung der Brenztraubensäure und Lävulinsäure* und *substituierter Acetone und Acetophenone*<sup>4</sup> und die *Bromierung des Acethyllessigsäure-äthylesters*<sup>5</sup>.

## XII. Esterhydrolyse.

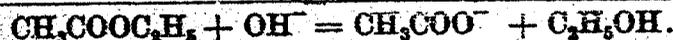
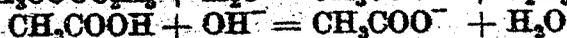
Die Esterhydrolyse wird durch Hydroxoniumion und Hydroxylion katalysiert. Die Verseifung des Esters durch starke Laugen erfolgt zwar unter Verbrauch des Hydroxylions:



da aber beispielsweise in Natriumacetatlösungen der Ester ohne Veränderung der Hydroxylionkonzentration verseift wird:



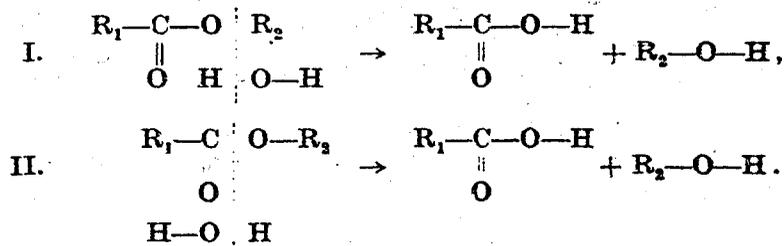
und die Geschwindigkeit der Hydroxylionkonzentration proportional ist, kann die Esterhydrolyse als eine durch Hydroxylion beschleunigte Reaktion angesehen werden. Die Verseifung durch Laugen geht unter Verbrauch des Katalysators vor sich, nachdem auf die durch  $\text{OH}^-$ -Ion katalysierte Esterhydrolyse noch die Neutralisation der entstandenen Säure durch die Lauge folgt<sup>6</sup>.



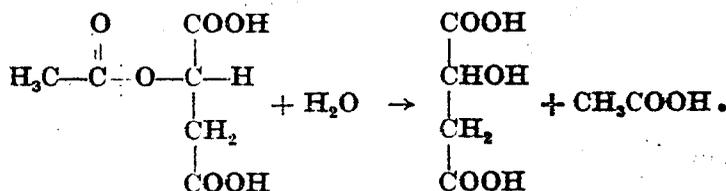
- <sup>1</sup> W. S. NATHAN, H. B. WATSON: J. chem. Soc. [London] 1933, 217.  
<sup>2</sup> Entgegengesetzte Reihenfolge als bei der Basenkatalyse.  
<sup>3</sup> R. W. WEST: J. chem. Soc. [London] 1924, 1277.  
<sup>4</sup> E. D. HUGHES, H. B. WATSON: J. chem. Soc. [London] 1929, 1945.  
<sup>5</sup> K. J. PEDERSEN: Den almindelige Syre-og-Basenkatalyse. Copenhagen 1932; J. chem. Physics. 37, 751 (1933); 38, 601 (1934).  
<sup>6</sup> A. SKYBAL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 23, 324 (1927).

## 1. Reaktionsmechanismus.

Die Estermolekel besitzt grundsätzlich zwei Bindungen, an welchen die Aufspaltung durch Hydrolyse erfolgen kann:



Wie die Spaltung der Bindung jeweils erfolgt, kann durch verschiedene Methoden entschieden werden. B. HOLMBERG<sup>1</sup> bediente sich einer stereochemischen Methode. Er knüpft an die Erfahrungstatsache an, daß WALDENSche Umkehrung ohne Substitution am Asymmetriezentrum nie gefunden wurde. Unter der Voraussetzung, daß auch die Umkehrung des Erfahrungssatzes gilt, daß also jede Substitution am Asymmetriezentrum WALDENSche Umkehrung bedingt, schloß HOLMBERG<sup>2</sup> aus dem Ausbleiben der WALDENSchen Umkehrung und der Racemisierung bei alkalischer und saurer Verseifung der *l*-Acetylappfelsäure auf Lösung des Alkoxyradikals, also auf Reaktion im Sinne des Schemas II.



Wie B. HOLMBERG<sup>3</sup> später hervorhob, läßt sich die Gültigkeit der dieser Methode zugrunde liegenden Voraussetzung anzweifeln. Wir verfügen aber noch über weitere voneinander unabhängige Methoden, die zu dem gleichen Ergebnisse führten. Nach C. PRÉVOST<sup>4</sup> erfolgt Allylumlagerung



wenn Hydroxyl abgespalten wird. Bei der alkalischen<sup>5</sup> Verseifung der Ester dieser Alkohole ist eine derartige Umlagerung nicht zu beobachten, so daß wir auch durch dieses Verfahren zu dem Schlusse kommen, daß bei der katalytischen Esterverseifung die Alkyl-Sauerstoff-Bindung praktisch nicht gelöst wird.

Die Untersuchung der Esterverseifung mit an *schwerem Sauerstoff* angereichertem Wasser kann zur Auffindung der Spaltungsstelle ebenfalls herangezogen werden. M. POLANYI und A. L. SZABO<sup>6</sup> studierten die alkalische Ver-

<sup>1</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 2997 (1912). — Vgl. W. HÜCKEL: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie Bd. 1, S. 386. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1940.

<sup>2</sup> J. prakt. Chem. (2) 87, 456 (1913); (2) 88, 553 (1913). — R. KUHN, F. EBEL: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 924 (1925).

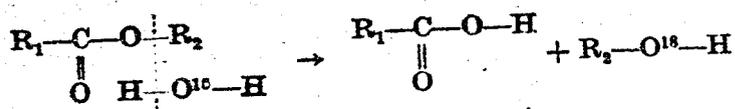
<sup>3</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 2185 (1927).

<sup>4</sup> C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 185, 1283 (1927).

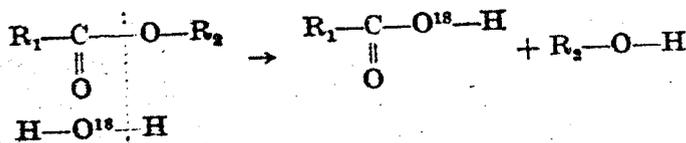
<sup>5</sup> Wie CH. K. INGOLD zeigte, trifft dies auch für die saure Verseifung zu. — Siehe F. ADICKES: Chemiker-Ztg. 61, 167 (1937).

<sup>6</sup> Trans. Faraday Soc. 30, 508 (1934). — Vgl. J. HORIUTI, M. POLANYI: Acta physicochim. USSR. 2, 505 (1935). — Siehe auch I. ROBERTS, H. C. URST: J. Amer. chem. Soc. 60, 2391 (1938). — J. B. M. HEBBERT, E. BLUMENTHAL: Nature [London] 144, 248 (1939).

seifung von Amylacetat in Sauerstoffisotop  $-O^{18}$ -haltigem Wasser. Nach Reaktion I:



müßte der Amylalkohol den isotopen Sauerstoff enthalten. Nach Reaktion II:

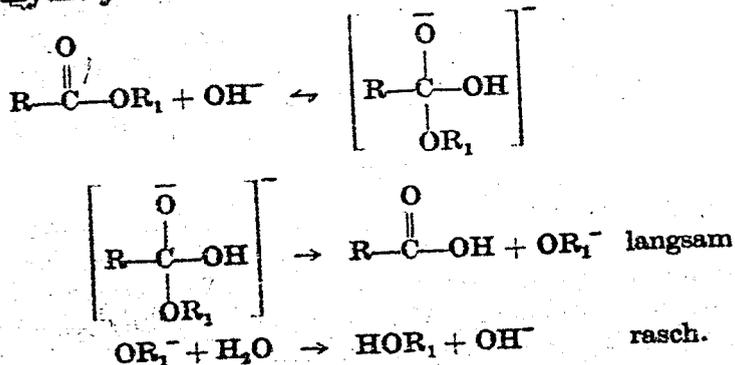


entsteht hingegen gewöhnlicher Amylalkohol, so wie es den Versuchsergebnissen entspricht.

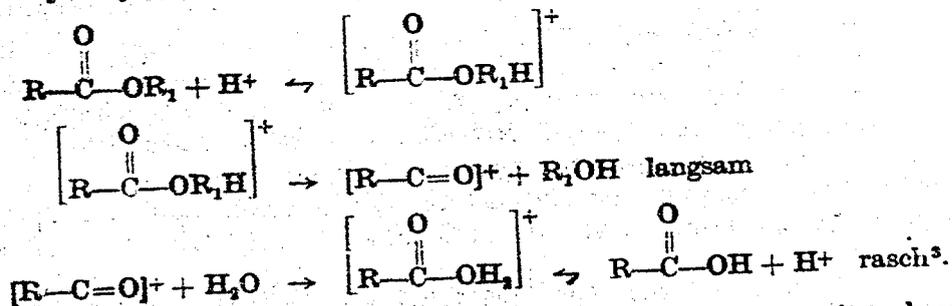
Diese Methoden führen demnach zu dem gleichen Resultat, nämlich, daß bei den katalytischen Esterverseifungen die Acyl-Sauerstoff-Bindung und nicht die Alkyl-Sauerstoff-Bindung gelöst wird<sup>1</sup>.

Auf Grund dieser Erfahrungen entwerfen S. C. DATTA, J. N. E. DAY und CH. K. INGOLD<sup>2</sup> folgenden Reaktionsmechanismus für die alkalische und saure Hydrolyse der Ester.

Alkalische Hydrolyse:



Saure Hydrolyse:



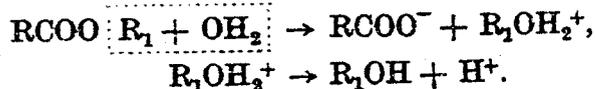
Entsprechend den Ergebnissen der Esterhydrolyse in Wasser mit schwerem Sauerstoff kann der Mechanismus von E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD und

<sup>1</sup> Nach den Untersuchungen von KENYON und PHILLIPS wird bei der Spaltung der Sulfonsäureester hingegen die Alkyl-Sauerstoff-Bindung gelöst. J. KENYON, H. PHILLIPS, H. G. TOLLEY: J. chem. Soc. [London] 1925, 399. — H. PHILLIPS: Ebenda 1925, 2535. — S. A. C. GOUGH, H. HUNTER, J. KENYON: Ebenda 1926, 2052.

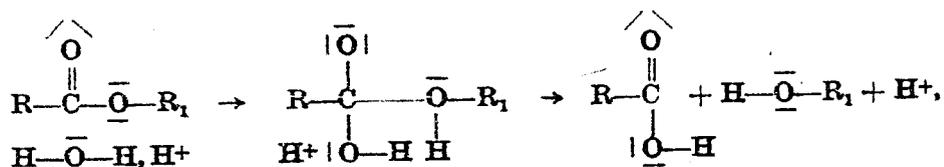
<sup>2</sup> J. chem. Soc. [London] 1939, 838.

<sup>3</sup> Die Umkehrung dieses Mechanismus führt zu dem auf S. 39 dargestellten Reaktionsbild der säurekatalysierten Veresterung.

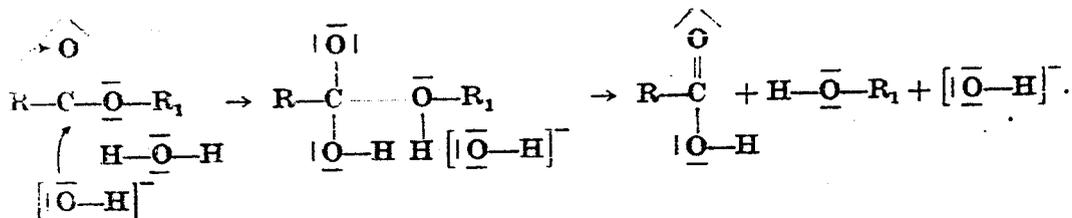
S. MASTERMAN<sup>1</sup> in neutraler Lösung für gewöhnliche Ester<sup>2</sup> nur in untergeordnetem Maße auftreten.



Ebenso wie der Chemismus von DATTA, DAY und INGOLD steht auch der LOWBYSche<sup>3</sup> Mechanismus mit den Untersuchungen über die Aufspaltung der Estermolekel im Einklange. Nach LOWBY erfolgt der Chemismus der Säurekatalyse in der Weise, daß Wasserstoffion und Wasser die Estermolekel gleichzeitig angreifen:



der der Basenkatalyse dementsprechend nach folgendem Schema:



Bei der Säurekatalyse lagert sich das Wasserstoffion der Säure an den Sauerstoff der Alkoxygruppe unter Bildung einer Oxoniumverbindung an und das aus dem Wasser gelieferte Hydroxylion vereinigt sich mit dem positiv polarisierten Kohlenstoff der Carbonylgruppe; bei der Basenkatalyse tritt in analoger Weise das Hydroxylion mit dem Carbonylkohlenstoff zusammen, und das vom Wasser abgegebene Wasserstoffion lagert sich an den Sauerstoff der Alkoxygruppe an.

Diesen Mechanismus nehmen auch HINSHELWOOD und seine Mitarbeiter<sup>4</sup> an. Im Sinne W. HÜCKELS<sup>5</sup> charakterisieren sie und die unten genannten Forscher<sup>6</sup>

<sup>1</sup> J. chem. Soc. [London] 1939, 840.

<sup>2</sup> Nur bei verhältnismäßig labilen  $\beta$ -Lactonen tritt dieser Mechanismus in hervorragender Weise in Erscheinung. W. A. COWDREY, E. D. HUGHES, CH. K. INGOLD, S. MASTERMAN, A. D. SCOTT: J. chem. Soc. [London] 1937, 1263. — A. R. OLSON, R. J. MILLER: J. Amer. chem. Soc. 60, 2687 (1938).

<sup>3</sup> J. chem. Soc. [London] 1925, 1379.

<sup>4</sup> W. B. S. NEWLING, C. N. HINSHELWOOD: J. chem. Soc. [London] 1938, 1357. — E. W. TIMM, C. N. HINSHELWOOD: Ebenda 1938, 862. — E. TOMMILA, C. N. HINSHELWOOD: Ebenda 1938, 1801. — Nach BAKER und ROTHSTEIN (Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. SCHWAB, Bd. II, S. 122. Wien: Springer 1940) ist der Chemismus LOWBYS in der Weise abzuändern, daß der Angriff der Wassermolekel und der Säure bzw. der Base nicht gleichzeitig zu erfolgen braucht.

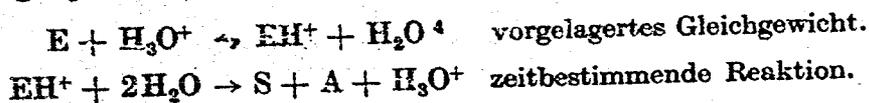
<sup>5</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. (A) 67, 129 (1934).

<sup>6</sup> Anm. 4 und C. N. HINSHELWOOD, K. J. LAIDLER, E. W. TIMM: J. chem. Soc. [London] 1938, 848. — CH. K. INGOLD, W. S. NATHAN: Ebenda 1936, 222. — D. P. EVANS, J. J. GORDON, H. B. WATSON: Ebenda 1937, 1430; 1938, 1439. — H. A. SMITH: J. Amer. chem. Soc. 61, 254 (1939). — Gemeinsam mit H. S. LEVENSON: Ebenda 61, 1172 (1939); 62, 1556, 2324 (1940). — R. A. HARMAN: Trans. Faraday Soc. 85, 1336 (1939). — D. P. EVANS, H. O. JENKINS: Ebenda 86, 818 (1940). — Als weiteres Charakteristikum bestimmen F. BRESCIA und V. K. LA MER die Aktivierungsentropie der Hydrolysen. F. BRESCIA, V. K. LA MER: J. Amer. chem. Soc. 62, 612 (1940).

die Geschwindigkeit der Esterhydrolyse statt durch den Geschwindigkeitskoeffizienten ( $k$ ) durch die Aktionskonstante ( $k_a$ ) und die Aktivierungsenergie ( $q_a$ ) entsprechend der ARRHENIUSschen Beziehung<sup>1</sup>:

$$k = k_a \cdot e^{-\frac{q_a}{RT}}$$

Wie auf S. 48 bereits betont wurde, haben die Begriffe Aktionskonstante und Aktivierungsenergie nur dann einen physikalischen Sinn, wenn  $k$  der Geschwindigkeitskoeffizient einer Urreaktion ist. Wenn der erste Teilvorgang geschwindigkeitsbestimmend ist, dann ist der gemessene Geschwindigkeitskoeffizient der dieser Urreaktion. Gibt aber ein anderer Teilvorgang das Reaktionstempo an, dann setzt sich die Geschwindigkeitskonstante aus mehreren Geschwindigkeitskoeffizienten von Urreaktionen zusammen, und die ARRHENIUSschen Größen haben unmittelbar keine physikalische Bedeutung mehr<sup>2</sup>. Für den Fall, daß der LOWRYsche Mechanismus zu Recht besteht, kann demnach aus der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit die Aktionskonstante und Aktivierungsenergie des ersten Teilvorganges ermittelt werden. Es liegen aber Beobachtungen vor, die für ein Vorgleichgewicht sprechen. So fand K. SCHWARZ<sup>3</sup>, daß  $D_3O^+$  bei der Hydrolyse von Methyl- und Äthylacetat katalytisch erheblich wirksamer als  $H_3O^+$  ist. Wie bereits auf S. 47 ausgeführt wurde, wird die stärkere Beschleunigung durch  $D_3O^+$ -Ionen darauf zurückgeführt, daß im Chemismus:



die Konzentration des Esterdeutonenkomplexes in dem sich rasch einstellenden Vorgleichgewicht größer als die des Esterprotonkomplexes ist. Der von DATTA, DAY und INGOLD entworfene Mechanismus der Esterhydrolyse trägt der Annahme eines Vorgleichgewichts Rechnung.

## 2. Einfluß der Konstitution.

Der Einfluß der Substituenten auf die Geschwindigkeit der Esterhydrolyse ist ein sehr mannigfacher. Nur unter der Voraussetzung, daß ein oder der andere Einfluß außerordentlich vorherrscht, können Regelmäßigkeiten beobachtet werden. Die Daten der Tabelle 4 aus der Abhandlung: „Über den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der alkalischen Hydrolyse und der Zusammensetzung der Ester“ von OLSSON<sup>5</sup> zeigen, daß die Geschwindigkeit der alkalischen Esterverseifung mit der Stärke der dem Ester zugrunde liegender Säure deutlich symbarat geht, eine Erscheinung, auf die in der Literatur schon

<sup>1</sup> Siehe S. 48.

<sup>2</sup> Siehe H. SCHMID: Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. SCHWAB, Bd. II, S. 12. Wien: Springer 1940.

<sup>3</sup> Akad. Anz. [Wien] 1934, 26. 4.; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 474 (1934). — Siehe auch W. E. NELSON, J. A. V. BUTLER: J. chem. Soc. [London] 1938, 957. — F. BRESCIA, V. K. LA MER: J. Amer. chem. Soc. 60, 1962 (1938).

<sup>4</sup> E Ester, S Säure, A Alkohol. — Zeichen für laufende Gleichgewichte. — H. SCHMID: Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. SCHWAB, Bd. II, S. 6. Wien: Springer 1940. — Da nach vorliegendem Mechanismus mit dem Vorgleichgewicht eine allgemeine Säurekatalyse der Esterhydrolyse nicht zustande kommen kann, zweifeln NELSON und BUTLER (a. a. O.) die Beobachtungen von H. M. DAWSON und W. LOWSON (J. chem. Soc. [London] 1927, 2107, 2444) über die Katalyse derartiger Esterhydrolysen durch unionisierte Säuren an.

<sup>5</sup> H. OLSSON: Z. physik. Chem. 138, 233 (1928).

früher zu wiederholten Malen hingewiesen wurde<sup>1</sup> und die durch viele weitere Meßergebnisse<sup>2</sup> bestätigt wurde.

Dieser Befund ist mit Hilfe der Elektronentheorie der chemischen Bindung zwanglos zu erklären<sup>3</sup>. Elektronenanziehende Atome und Atomgruppen des un-

Tabelle 4. Alkalische Esterhydrolyse und Stärke der Ester-Säure.

Äthylester der	Formel	$k_B$ <sup>4</sup>	$K \cdot 10^5$
Ameisensäure .....	HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	21300 <sup>5</sup>	21,4
Essigsäure .....	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	100 <sup>4</sup>	1,8
Propionsäure .....	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	89,6 <sup>6</sup>	1,34
n-Buttersäure .....	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	52,5 <sup>7</sup>	1,5
i-Buttersäure .....	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	49,2 <sup>7</sup>	1,4
i-Valeriansäure .....	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	25,3 <sup>8</sup>	1,75
Pivalinsäure .....	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C · COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	23,2 <sup>9</sup>	0,98
Acrylsäure .....	CH <sub>2</sub> =CHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	94,3 <sup>10</sup>	5,6
Crotonsäure .....	CH <sub>3</sub> CH=CHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	13,7 <sup>10</sup>	2,1
Oxyessigsäure .....	CH <sub>2</sub> OHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	992 <sup>11</sup>	15,2
Methoxyessigsäure ...	CH <sub>3</sub> (OCH <sub>3</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1945 <sup>11</sup>	29,4
Äthoxyessigsäure .....	CH <sub>3</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	985 <sup>11</sup>	25,0
n-Propoxyessigsäure ..	CH <sub>3</sub> (OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	792 <sup>11</sup>	22,1
Brenztraubensäure ...	CH <sub>2</sub> COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,7 · 10 <sup>6</sup> <sup>12</sup>	560
Acetessigsäure .....	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	436 <sup>13</sup>	31,6
Lävulinsäure .....	CH <sub>2</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	117,4 <sup>12</sup>	2,6
Phenylessigsäure .....	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	191 <sup>14</sup>	5,3
Hydrozimtsäure .....	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	106,2 <sup>14</sup>	2,3
Oxalsäure ...	1. Stufe COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5,8 · 10 <sup>5</sup> <sup>15</sup>	3800
	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		
	2. Stufe COOH		
		1130 <sup>15</sup>	4,9

<sup>1</sup> E. W. DEAN: Amer. chem. J. Sci. (4) 35, 605 (1913). — A. SKRABAL, A. SPERK: Mh. Chem. 38, 291 (1917). — A. SKRABAL, G. MUEHY: Ebenda 42, 58 (1921). — A. SKRABAL, F. PFAFF, H. AIBOLDI: Ebenda 45, 147 (1924). — Siehe auch A. SKRABAL, A. M. HUGETZ: Ebenda 47, 36 (1926).

<sup>2</sup> K. KINDLER: Liebigs Ann. Chem. 450, 1 (1926). — C. N. HINSHELWOOD, H. A. SMITH: Literatur auf S. 53.

<sup>3</sup> Vgl. F. H. WESTHEIMER, M. W. SNOOKHOFF: J. Amer. chem. Soc. 62, 209 (1940).

<sup>4</sup>  $k_B$  sind relative Geschwindigkeitskoeffizienten, bezogen auf den Geschwindigkeitskoeffizienten der Essigsäureäthylesterverseifung, der willkürlich 100 gesetzt wurde. Der absolute Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten der Äthylacetat-verseifung ist bei 25° C im Mittel 6,46.

<sup>5</sup> A. SKRABAL, A. SPERK: Mh. Chem. 38, 191 (1917). — Vgl. A. EUCKEN: Z. physik. Chem. 71, 550 (1910). — J. J. A. WILS: Ebenda 11, 492 (1893); 12, 514 (1893). — A. B. MANNING: J. chem. Soc. [London] 1921, 2079. — A. SKRABAL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 33, 322 (1927).

<sup>6</sup> L. TH. REICHER: Liebigs Ann. Chem. 228, 257 (1885). — B. VAN DIJKEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 14, 106 (1895). — E. W. DEAN: Amer. J. Sci. (4) 35, 486, 605 (1913).

<sup>7</sup> L. TH. REICHER: a. a. O. — VAN DIJKEN: a. a. O.

<sup>8</sup> B. VAN DIJKEN: a. a. O.

<sup>9</sup> H. OLSSON: a. a. O.

<sup>10</sup> TH. WILLIAMS, J. J. SUDBOROUGH: J. chem. Soc. [London] 1912, 412.

<sup>11</sup> E. W. DEAN: a. a. O.

<sup>12</sup> A. SKRABAL, F. PFAFF, H. AIBOLDI: Mh. Chem. 45, 141 (1924).

<sup>13</sup> H. GOLDSCHMIDT, L. OSLAN: Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 3390 (1899); 33, 1140 (1900). — H. GOLDSCHMIDT, V. SCHOLZ: Ebenda 40, 624 (1907). — Vgl. G. LÜNG-GEEN: Ebenda 56, 2469 (1923).

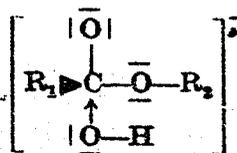
<sup>14</sup> A. FRIDLAY, W. E. S. TURNER, E. M. HICKMANS: J. chem. Soc. [London] 1905, 747; 1909, 1004.

<sup>15</sup> A. SKRABAL, A. MATIEVIC: Mh. Chem. 39, 765 (1918).

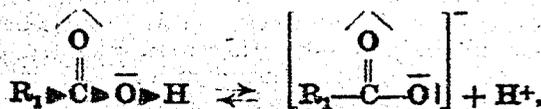
Tabelle 4 (Fortsetzung).

Äthylester der	Formel	$k_B$	$K \cdot 10^5$
Malonsäure .....	1. Stufe	2070 <sup>1</sup>	160
	2. Stufe	22,9 <sup>1</sup>	0,21
Bernsteinsäure .....	1. Stufe	252 <sup>1</sup>	6,7
	2. Stufe	22,9 <sup>1</sup>	0,27

mittelbar an dem Kohlenstoff der Carbonylgruppe gebundenen Alkyls  $R_1 \text{---} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} R_2$  begünstigen die Anlagerung des Hydroxylions an dieses Kohlenstoffatom



und beschleunigen daher die alkalische Esterverseifung. Diese elektronenziehenden Atome und Atomgruppen erleichtern bei der freien Säure die Abdissoziation des Wasserstoffions



vergrößern also die Ionisationskonstante der Säure. Verseifungsgeschwindigkeit des Esters und Stärke der entsprechenden Säure gehen daher parallel.

Elektronenabstoßende Atome und Atomgruppen haben natürlich auf die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung und auf die Ionisation der dem Ester zugrunde liegenden Säure die entgegengesetzte Wirkung.

Wie die in Tabelle 5 gegebene Zusammenstellung einiger Versuchsergebnisse von A. SKERBAL und A. M. HUGETZ<sup>2</sup>, L. SMITH und H. OLSSON<sup>3</sup> zeigt, haben Atomgruppen im Alkyl der Alkoholkomponente ( $R_2$ ) eine analoge Wirkung: Elektronenziehende Gruppen beschleunigen die alkalische Verseifung, während elektronenabstoßende Gruppen die alkalische Verseifung verzögern.

Daß der Induktionseffekt für die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester nicht immer der entscheidende Faktor ist, erhellt beispielsweise aus dem Vergleich

<sup>1</sup> J. MEYER: Z. physik. Chem. 66, 81 (1909); 67, 257 (1909).

<sup>2</sup> Mh. Chem. 47, 17 (1926).

<sup>3</sup> Z. physik. Chem. 118, 103 (1925). — H. OLSSON: Ebenda 118, 107 (1925).

zwischen der Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung der Fumarsäure- und der der Maleinsäure-ester, die von A. SKRABAL und E. RAITH<sup>1</sup> studiert wurde (Tabelle 6). Der Diester der Maleinsäure wird viel langsamer verseift als der Diester der Fumarsäure, obwohl die primäre Säurestärke der Maleinsäure viel größer als die der Fumarsäure ist. Diese Anomalie der Maleinsäure ist darauf zurückzuführen, daß die räumlich benachbarten Atomgruppen der *cis*-Konfiguration sich so stark beeinflussen, daß die sterische Hinderung über den induktiven Effekt weit überwiegt<sup>2</sup>.

CH. K. INGOLD<sup>3</sup> zerlegt den Katalysekoeffizienten der Esterverseifung ( $k$ ) in den Faktor des Induktionseffekts ( $I$ ) und in den Faktor der sterischen Hinderung ( $S$ ), der sich selbst wieder aus zwei Faktoren zusammensetzt, aus einem Faktor, der für den Ester ( $S_E$ ) und einem Faktor, der für den Katalysator ( $S_K$ ) charakteristisch ist. Also:

$$k = I \cdot S = I \cdot S_E \cdot S_K.$$

Tabelle 5. Induktiver Effekt bei der Esterverseifung.

Ester	$k_{OH}$ (25° C)	$k_{OH}$ (20° C)
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O} \triangleright \text{CH}_3 \end{array}$	10,74	7,84
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O} \triangleright \text{CH}_2 \triangleright \text{CH}_3 \end{array}$	6,46	4,57
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O} \triangleright \text{CH} \\ \quad \quad \quad \swarrow \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \searrow \text{CH}_3 \end{array}$	1,57	1,26
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O} \triangleright \text{C} \triangleright \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \swarrow \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \searrow \text{CH}_3 \end{array}$	0,09	0,081
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{O} \triangleleft \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	82,0	—
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O} \triangleright \text{CH}_2 \triangleleft \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	11,8	—

Tabelle 6. Verseifungsgeschwindigkeit der Fumar- und Maleinsäureester und Stärke der Ester-Säuren (25°).

Methylester der	Formel		$k_{OH}$	10 <sup>3</sup> K
Fumarsäure .....	ROOC—CH	1. Stufe	414	100
	$\begin{array}{c}    \\ \text{HC}-\text{COOR} \end{array}$	2. Stufe	19	3,2
Maleinsäure .....	ROOC—CH	1. Stufe	48	1400
	$\begin{array}{c}    \\ \text{ROOC}-\text{CH} \end{array}$	2. Stufe	0,72	0,026

Für das Wasserstoffion als Katalysator ergibt sich demnach:

$$k_H = I_H \cdot S_E \cdot S_H.$$

Für das Hydroxylium als Katalysator bei der Verseifung des gleichen Esters:

$$k_{OH} = I_{OH} \cdot S_E \cdot S_{OH}.$$

Daher ist der Quotient:

$$\frac{k_{OH}}{k_H} = \frac{I_{OH}}{I_H} \cdot \frac{S_{OH}}{S_H} = C \frac{I_{OH}}{I_H},$$

wobei  $C = \frac{S_{OH}}{S_H}$  nach obiger Darstellung von der Natur des Esters unabhängig ist, für das gewählte Katalysatorpaar also eine konstante Größe ist. Der Quotient: Katalysekoeffizient des Hydroxyliums durch Katalysekoeffizient des

<sup>1</sup> Mh. Chem. 42, 245 (1921).

<sup>2</sup> H. OLSSON: Z. physik. Chem. 133, 246 (1928). — Vgl. A. SKRABAL, E. RAITH: Mh. Chem. 42, 245 (1921).

<sup>3</sup> J. chem. Soc. [London] 1930, 1035, 1381.

Wasserstoffions ist dementsprechend nur eine Funktion des Induktionseffekts. Die sterische Hinderung tritt in dem Quotienten der Geschwindigkeitskoeffizienten nicht in Erscheinung.

Wie im Nachfolgenden erläutert wird, kann der Quotient  $k_{OH}/k_H$  bei dem  $p_H$ -Wert, für welchen die Reaktionsgeschwindigkeit ein Minimum ist, leicht ermittelt werden. Wird — wie bei den Untersuchungen von C. M. GROOCKOCK, CH. K. INGOLD und A. JACKSON<sup>1</sup> — eine Beeinflussung der Verseifungsgeschwindigkeit durch die Pufferlösung, die zur Erhaltung einer definierten Wasserstoffionkonzentration dient, durch Extrapolation der Geschwindigkeit auf die Salzkonzentration 0 eliminiert, so ergibt sich für die Geschwindigkeit der Esterverseifung die Gleichung:

$$\text{für } -\frac{d(E)}{dt} = (k_H[H^+] + k_{OH}[OH^-] + k_w)[E] = k_0[E]^2$$

$$k_0 = k_H[H^+] + k_{OH}[OH^-] + k_w.$$

Bei Einführung der Dissoziationskonstante des Wassers

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

wird die Beziehung erhalten:

$$k_0 = k_H[H^+] + k_{OH} \frac{K_w}{[H^+]} + k_w^3.$$

Diese Gleichung für  $k_0$ , in der bei dem einen Summanden die Wasserstoffionkonzentration als Faktor, bei dem anderen als Divisor eingeht, zeigt augenfällig, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Wasserstoffionkonzentration durch ein Minimum geht<sup>4</sup>. Die Größen, die die Minimums-

$$\frac{dk_0}{d[H^+]} = 0$$

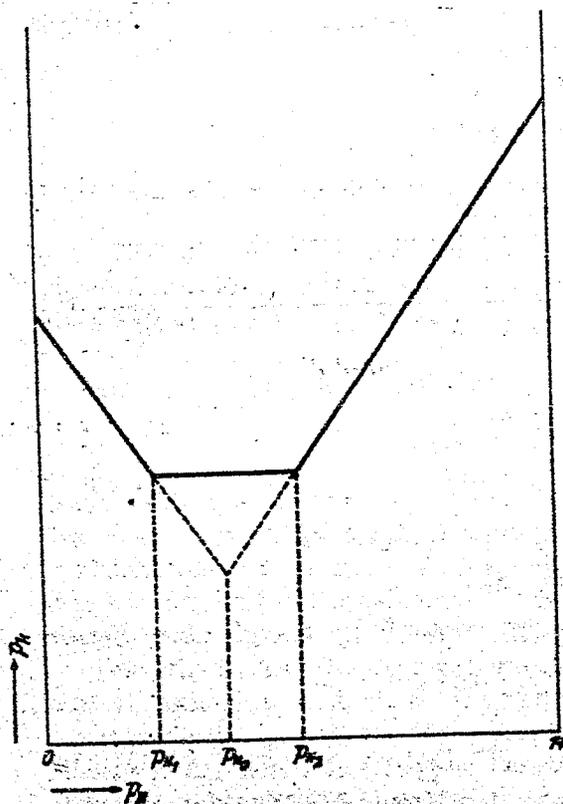


Abb. 4. Katalytische Kettenkurve (Stabilitätskurve) in doppeltlogarithmischer Darstellung nach A. SKRABAL.

Eine eingehende Kurvendiskussion nahmen DAWSON, DEAN, HOSKINS und A. SKRABAL vor. H. M. DAWSON, N. C. DEAN: J. chem. Soc. [London] 1926, 2872. — H. M. DAWSON, CH. R. HOSKINS: Ebenda 1926, 3166. — H. M. DAWSON: Ebenda 1927, 213, 1146, 1290. — A. SKRABAL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 33, 322 (1927).

<sup>1</sup> J. chem. Soc. [London] 1930, 1039.

<sup>2</sup> E. Ester,  $k_w$  Geschwindigkeitskoeffizient der unkatalysierten Esterhydrolyse.

<sup>3</sup> Wird  $k_0$  in Abhängigkeit von der Wasserstoffionkonzentration im logarithmischen Maßstabe dargestellt:

$$p_H = -\log [H^+], \quad p_k = \log k_0,$$

so ergibt sich das Kurvenbild der Abb. 4 [A. SKRABAL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 33, 323 (1927)]. Da in der Gleichung für  $k_0$  immer ein Term über die beiden anderen stark überwiegt, besteht diese sogenannte „Stabilitätskurve“ aus drei nahezu geradlinigen Stücken. In dem zur Abszisse parallelen Stück ist  $k_w$ , im linken Ast der  $k_H$ -Term, im rechten Ast der  $k_{OH}$ -Term vorherrschend. Über die Symmetrie dieser Kurve vgl. S. 59.

<sup>4</sup> Dieses Charakteristikum für Reaktionen, die durch Wasserstoffion und Hydroxylion katalysiert werden, beobachtete WILS als erster an der Hydrolyse von Methylacetat. J. J. A. WILS: Z. physik. Chem. 11, 492 (1893); 12, 514 (1893). —

charakterisieren,  $k_{0_{\min}} = u_0$  und  $[H^+]_{\min} = h_0$ , sind gegeben durch:

$$u_0 = 2 \sqrt{k_H k_{OH} K_W + k_W}$$

und

$$h_0 = \sqrt{\frac{k_{OH}}{k_H} K_W},$$

bzw.

$$p_0 = -\log h_0 = -\frac{1}{2} \log \frac{k_{OH}}{k_H} - \frac{1}{2} \log K_W.$$

Die Ermittlung der Wasserstoffionkonzentration  $h_0$ , für welche die Reaktionsgeschwindigkeit am kleinsten ist, gibt unmittelbar den Quotienten  $k_{OH}/k_H$ . Aus den Symmetrieeigenschaften der  $k_0-p_H$ -Kurve ist die Wasserstoffionkonzentration  $h_0$  besonders genau bestimmbar. Die Symmetrie der  $k_{OH}-p_H$ -Kurve wurde zuerst von H. v. EULER und A. HEDELIUS<sup>1</sup> bei der Mutarotation der Glucose aufgezeigt. Daß die  $k_0-p_H$ -Kurve symmetrisch zur Achse ist, die durch die Minimumswerte  $u_0, h_0$  geht, läßt sich auf einfache Weise zeigen<sup>2</sup>.  $[H^+]_1$  und  $[H^+]_2$  seien Wasserstoffionkonzentrationen, denen der gleiche  $k_0$ -Wert zugeordnet ist. Dann herrscht die Beziehung:

$$k_H [H^+]_1 + \frac{k_{OH} \cdot K_W}{[H^+]_1} + k_W = k_H [H^+]_2 + \frac{k_{OH} \cdot K_W}{[H^+]_2} + k_W,$$

$$h_0 = \sqrt{\frac{k_{OH}}{k_H} K_W},$$

$$[H^+]_1 + \frac{h_0^2}{[H^+]_1} = [H^+]_2 + \frac{h_0^2}{[H^+]_2}$$

$$h_0^2 = [H^+]_1 [H^+]_2,$$

$$-2 \log h_0 = -\log [H^+]_1 - \log [H^+]_2,$$

$$2 p_0 = p_{H_1} + p_{H_2}.$$

Der Wasserstoffexponent für das Geschwindigkeitsminimum  $p_0$  ist gleich dem arithmetischen Mittel zweier Wasserstoffexponenten, denen der gleiche Geschwindigkeitswert zukommt. Diese Beziehung kann zur genauen Bestimmung von  $p_0$  und damit von  $k_{OH}/k_H$  ausgewertet werden. INGOLD und seine Mitarbeiter<sup>3</sup> ermittelten auf dem geschilderten Wege den Quotienten von  $k_{OH}/k_H$  für eine Reihe von Glyceraten und für eine Anzahl von Dihydroxypropylestern (Tabelle 7). Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die Quotienten der Katalysekoeffizienten  $k_{OH}/k_H$  um so kleiner werden, je stärker die Substituenten (R) Elektronen abzu-

Tabelle 7. Verhältnis von Wasserstoff- und Hydroxylum-Katalysekoeffizienten für Esterverseifungen nach INGOLD.

R	dl CH <sub>2</sub> (OH)CH(OH)COOR				RCOOCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> (OH)			
	70° C				55° C			
	$u_0 \cdot 10^6$	$h_0 \cdot 10^6$	$p_0$	$\frac{k_{OH}}{k_H} \cdot 10^{-3}$	$u_0 \cdot 10^6$	$h_0 \cdot 10^6$	$p_0$	$\frac{k_{OH}}{k_H} \cdot 10^{-3}$
▶CH <sub>2</sub> .....	17,6	68,4	4,165	27,5	8,5	12,3	4,910	8,90
▶CH <sub>2</sub> ▶CH <sub>2</sub> .....	12,3	47,9	4,320	13,5	8,5	11,0	4,960	7,10
▶CH <sub>2</sub> ▶CH <sub>2</sub> ▶CH <sub>2</sub> .....	11,8	44,7	4,350	11,8	4,7	10,7	4,970	6,85
▶CH <sub>2</sub> ▶CH <sub>2</sub> ▶CH <sub>2</sub> ▶CH <sub>2</sub> .....	11,5	44,2	4,355	11,5	30	10,7	4,970	6,85
▶CH <sub>2</sub> ▶CH <sub>2</sub> ▶CH <sub>2</sub> ▶CH <sub>2</sub> ▶CH <sub>2</sub> .....	11,2	43,7	4,360	11,2				

<sup>1</sup> Biochem. Z. 107, 150 (1920). — Vgl. H. v. EULER, O. SVANBERG: Z. physiol. Chem. 115, 139 (1921). — H. v. EULER, J. LAURIN: Ark. Kem., Mineral. Geol. 7, Nr. 30, 1 (1920). <sup>2</sup> H. M. DAWSON, N. C. DEAN: J. chem. Soc. [London] 1926, 2874. <sup>3</sup> C. M. GROOCOCK, CH. K. INGOLD, A. JACKSON: a. a. O. — CH. K. INGOLD, A. JACKSON, M. I. KELLY: J. chem. Soc. [London] 1931, 2035.

stoßen vermögen; das gilt sowohl für die Reihe  $R'COOR$  als auch für die Reihe  $RCOOR'$  ( $R$  variabel,  $R'$  konstant). Nach dem erläuterten Mechanismus der Esterhydrolyse sind die Ergebnisse durchaus verständlich. Die elektronenabstoßenden Gruppen erschweren die Heranbringung des Hydroxyions und erleichtern die Annäherung des Wasserstoffions an die Estermolekel.

Während der Quotient der Katalysekoeffizienten  $k_{OH}/k_H$  den induktiven Effekt der Substituenten richtig wiedergibt, zeigen die  $k_H$ -Werte in der nächstfolgenden Tabelle 8 einen abnormalen Gang. Die  $k_H$ -Werte (bei 25°, 55° und 70° C) gehen beim Propionat durch ein Maximum.

Tabelle 8. Saure Verseifung von  $RCOOCH_2CHOHCH_2OH$ .

R	$k_H$		
	25° C	55° C	70° C
$CH_3$ .....	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$4,85 \cdot 10^{-2}$	$3,47 \cdot 10^{-1}$
$C_2H_5$ .....	$4,79 \cdot 10^{-4}$	$5,45 \cdot 10^{-2}$	$3,89 \cdot 10^{-1}$
$C_3H_7$ .....	$2,93 \cdot 10^{-4}$	$3,00 \cdot 10^{-2}$	$2,19 \cdot 10^{-1}$
$C_4H_9$ .....	$2,24 \cdot 10^{-4}$	$2,09 \cdot 10^{-2}$	$1,38 \cdot 10^{-1}$

Im Sinne INGOLDS lagert sich hier über den induktiven Effekt der sterische Effekt.

Aus der in Tabelle 9 gegebenen Zusammenstellung einiger Literaturdaten ist ersichtlich, daß elektronenanziehende Substituenten auf den Quotienten der Katalysekoeffizienten  $\frac{k_{OH}}{k_H}$ , bzw. auf den Wasserstoffexponenten beim Katalyseminimum (Stabilitätsmaximum) natürlich die entgegengesetzte Wirkung wie elektronenabstoßende Substituenten haben; je größer die Elektronenaffinität der Substituenten ist, um so kleiner ist der Wasserstoffexponent  $p_0$ , um so größer der Quotient  $\frac{k_{OH}}{k_H}$ .

Tabelle 9.

Stabilitätsmaximum und Katalysequotient bei der Verseifung von  $XCH_2COOCH_2CH_2Y$

X	Y	° C	$p_0$	$\frac{k_{OH}}{k_H} \cdot 10^{-3}$
H .....	H	25	5,36	2
H .....	OH▶	25	5,0	10
Cl▶ .....	H	20	4,8	32
$CH_3CO▶$ .....	H	25	4,4	160
$\oplus NH_3▶$ .....	H	20	3,5	12000

Wie die Untersuchung von A. SKRABAL und W. STOCKMAIR<sup>2</sup> über die Verseifungsgeschwindigkeit der beiden stereoisomeren Crotonsäuremethylester zeigt, vermag unter Umständen die Kinetik der Esterverseifung auch Aufschluß über die Konfiguration der Estermolekel zu geben. Nachstehende Zusammenstellung gibt Meßergebnisse von SKRABAL und STOCKMAIR wieder.

	$k_H$ (25° C)	$k_H$ (45° C)	$k_{OH}$ (25° C)
$\alpha$ - $CH_3CH=CHCOOCH_3$	0,000114	0,000907	1,46
$\beta$ - $CH_3CH=CHCOOCH_3$	0,0000942	0,000668	0,877

Der  $\beta$ -Ester wird demnach durch Wasserstoffion und Hydroxyion langsamer als der  $\alpha$ -Ester verseift; besonders beachtlich ist die langsamere Verseifung durch Hydroxyion, nachdem die dem  $\beta$ -Ester zugrunde liegende Carbonsäure die

<sup>1</sup> CH. K. INGOLD: J. chem. Soc. [London] 1930, 1038. — I. BOLIN: Z. anorg. allg. Chem. 148, 201 (1925); 177, 227 (1928). — K. G. KARLSSON: Ebenda 119, 69 (1921), 145, 1 (1925). — A. SKRABAL, A. MATIJEVIC: Mh. Chem. 39, 771 (1918). — A. SKRABAL; M. RÜCKERT: Ebenda 50, 369 (1928). — A. SKRABAL: Ebenda 67, 118 (1935). — D. SKRABAL: Ebenda 71, 298 (1938). <sup>2</sup> Mh. Chem. 68, 244 (1933).

stärkere ist (siehe die nächste Zusammenstellung). TH. WILLIAMS und J. J. SUBBROUGH<sup>1</sup> haben die saure und alkalische Verseifung von Crotonsäureäthylester bei 20° C untersucht. Der Vergleich mit der Verseifung des Akrylsäureesters führt zu dem Ergebnis, daß die in die Akrylsäure eingeführte Methylgruppe die saure und insbesondere die alkalische Verseifung verzögert.

	$10^3 k_H$	$k_{OH}$	$10^4 \delta$
$\alpha\text{-CH}_2\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	0,0863	0,842	2,2
$\beta\text{-CH}_2\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	—	—	4,2
$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	0,160	5,78	5,6

Je kleiner die Entfernung zwischen Methylgruppe und Carboxylgruppe ist, um so größer wird die Verzögerung sein. SKRABAL und STOCKMAIR schließen aus dieser Tatsache und aus ihrem Befunde, daß der Methylester der  $\beta$ -Crotonsäure durch Wasserstoffion und Hydroxyion langsamer verseift wird, als der Methylester der schwächeren  $\alpha$ -Crotonsäure, auf *cis*-Konfiguration des  $\beta$ -Esters und *trans*-Konfiguration des  $\alpha$ -Esters.

Als weiteres Beispiel für den Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konfiguration sei angeführt, daß das häufig beobachtete periodische Schwanken der Geschwindigkeitskoeffizienten homologer Reihen (Sägezahnerscheinung) auf die Konfiguration der Zickzackform zurückgeführt wird (siehe nachfolgende Zusammenstellung aus einer Arbeit von M. H. PALOMAA und A. JUVALA<sup>2</sup>).

	$n =$	0	1	2	3
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$	$k_H$ (25° C)	0,00680	0,00658	0,00680	0,00680
$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$	$k_H$ (25° C)	0,00813	0,00473	0,00553	0,00331
$\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CCOOC}_2\text{H}_5$	$k_H$ (25° C)	0,0145	0,00680	0,00724	0,00444

Die Geschwindigkeitskoeffizienten der alkalischen Verseifung homologer Reihen zeigen nun ebenfalls vereinzelt das Sägezahnphänomen, so die von PALOMAA<sup>4</sup> untersuchten Ätherester  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{COOR}$ :

R	$n =$	0	1	2	3	4
$\text{CH}_3$	$k_{OH}$ (15° C)	—	55,0	50,5	52,3	51,7
$\text{C}_2\text{H}_5$	$k_{OH}$ (15° C)	29,0	33,8	26,6	31,2	—

In der Regel zeigen sie mit der Zahl  $n$  einen monotonen Gang, der nach unseren früheren Erläuterungen auf den vorherrschend induktiven Einfluß der Substituenten zurückzuführen ist. Auf Grund der Versuchsergebnisse über die Veränderlichkeit der Verseifungsgeschwindigkeit mit der Substitution kommt SKRABAL<sup>5</sup> zu folgender wichtigen Aussage: „Die Reaktionsgeschwindigkeit ist 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

<sup>1</sup> J. chem. Soc. [London] 1912, 412. — Vgl. auch E. R. THOMAS, J. J. SUBBROUGH: Ebenda 1912, 317. <sup>2</sup>  $\delta$  Ionisationskonstante der entsprechenden Säure.

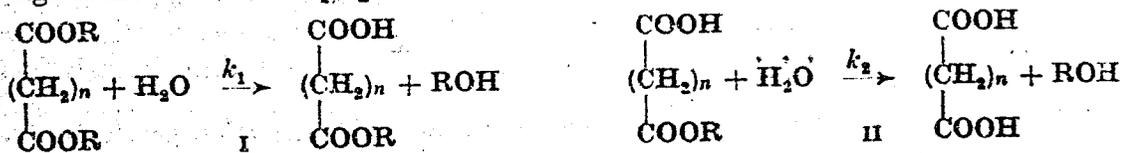
<sup>3</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1770 (1928). — Siehe auch M. H. PALOMAA, T. O. HEENA: Ebenda 66, 305 (1933). — Über Maxima und Minima der Geschwindigkeitskoeffizienten in den homologen Reihen und deren Deutung aus der Konfiguration siehe A. SKRABAL, W. STOCKMAIR: Mh. Chem. 63, 252 (1933).

<sup>4</sup> Ann. Acad. Sci. fennicae, Ser. A, 4, Nr. 2 (1913); 5, Nr. 4 (1914).

<sup>5</sup> A. SKRABAL, W. STOCKMAIR: Mh. Chem. 63, 253 (1933).

tive Änderungen in der reagierenden Molekel vermögen sich daher hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit merklich auszuwirken.“

Besitzt die Molekel mehr als eine Estergruppe<sup>1</sup>, so wird der Reaktionsverlauf besonders verwickelt, da in diesem Falle nicht nur die Induktionen und der sterische Effekt der der Molekel angehörenden Atomgruppen in Rechnung zu setzen sind, sondern auch die statistische Betrachtungsweise herangezogen werden muß<sup>2</sup>. Einfachen Verhältnissen begegnet man nur bei der unabhängigen, unbeeinflussten Reaktion zweier identischer Estergruppen der betreffenden Molekel, beispielsweise bei der von M. H. PALOMAA<sup>3</sup> und von A. SKRABAL und Mitarbeitern<sup>4</sup> untersuchten sauren Verseifung der Methyl- und Äthylester der Oxalsäure und ihrer Homologen bis zur Sebacinsäure. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_1/k_2$



ist bei der sauren Verseifung durchwegs 2. Unter der Annahme, daß sich die Atomgruppen COOR, COOH gegenseitig nicht beeinflussen, ist dieses Ergebnis ohne weiteres erklärlich, denn bei dem Umsatz I stehen doppelt so viel reaktionsfähige Gruppen COOR als bei dem Umsatz II zur Verfügung. Nach den Befunden von A. SKRABAL und E. SINGER<sup>5</sup> ist die alkalische Verseifung dieser Ester wesentlich verwickelter. Wie aus der Zusammenstellung in Tabelle 10 ersichtlich ist, ist das Konstantenverhältnis bei der Oxalsäure mit den unmittel-

Tabelle 10. Geschwindigkeitsverhältnis der Verseifungsstufen von Dicarbonsäure-Estern.

Methyl- bzw. Äthylester <sup>a</sup> der Säure	n	$k_1/k_2$ im Mittel	Methyl- bzw. Äthylester <sup>a</sup> der Säure	n	$k_1/k_2$ im Mittel
Oxalsäure <sup>7</sup> .....	0	17000	Suberinsäure <sup>10</sup> .....	6	3
Malonsäure <sup>8</sup> .....	1	80	Acelainsäure <sup>10</sup> .....	7	2,9
Bernsteinsäure <sup>9</sup> .....	2	7	Sebacinsäure <sup>10</sup> .....	8	2,8
Glutarsäure <sup>10</sup> .....	3	6			

<sup>1</sup> R. WEGSCHEIDER: Mh. Chem. 29, 83, 233 (1908); 86, 471; gemeinsam mit W. v. AMANN: Ebenda 86, 549 (1915).

<sup>2</sup> CH. K. INGOLD: J. chem. Soc. [London] 1930, 1375.

<sup>3</sup> Ann. Acad. Sci. fennicae, Ser. A 10, Nr. 16 (1917).

<sup>4</sup> A. SKRABAL: Mh. Chem. 88, 29 (1917). — A. SKRABAL, D. MRAZEK: Ebenda 89, 495, 697 (1918). — A. SKRABAL, A. MATIEVIC: Ebenda 45, 39 (1924).

<sup>5</sup> Mh. Chem. 41, 339 (1920).

<sup>6</sup> Konstantenverhältnis der Stufenfolgen bei Methyl- und Äthylestern ähnlich

		Methylester der Oxalsäure	$k_1/k_2$	Äthylester der Oxalsäure	$k_1/k_2$
Alkalische Verseifung	I. Stufe $k_1$ .....	1700000	19000	530000	15000
"	II. " $k_2$ .....	90		36	
Saure	I. " $k_1$ .....	0,0192	2	0,0106	
"	II. " $k_2$ .....	0,0096		0,0053	2

A. SKRABAL, G. MUHBY: Mh. Chem. 42, 56 (1921). — Siehe A. SKRABAL, D. MRAZEK: Ebenda 89, 697 (1918). — A. SKRABAL: Ebenda 89, 741 (1918). — A. SKRABAL, G. MUHBY: Ebenda 42, 47 (1921).

<sup>7</sup> A. SKRABAL: Mh. Chem. 85, 29, 159 (1917). — A. SKRABAL, A. MATIEVIC: Ebenda 89, 765 (1918). — A. SKRABAL, E. SINGER: Ebenda 41, 339 (1920).

<sup>8</sup> A. SKRABAL, E. SINGER: a. a. O. — H. GOLDSCHMIDT, V. SCHOLZ: Ber. dtseh. chem. Ges. 36, 1332 (1903). — J. MEYER: Z. physik. Chem. 67, 257 (1909).

<sup>9</sup> A. SKRABAL, E. SINGER: a. a. O. — O. KNOBLAUCH: Z. physik. Chem. 26, 96 (1898). — J. MEYER: Ebenda 67, 257 (1909). <sup>10</sup> A. SKRABAL, E. SINGER: a. a. O.

bar benachbarten Carboxylgruppen am größten, mit der Zahl ( $n$ ) der zwischen den beiden Carboxylen eingeschobenen Methylengruppen sinkt das Konstantenverhältnis anfangs rasch ab, um sich dem Grenzwert 2 allmählich zu nähern.

Nach den Untersuchungen von A. SKRABAL und E. SINGER<sup>1</sup> ist das Konstantenverhältnis auch von der Konzentration nicht unabhängig, es wird bei ein und derselben Dicarbonsäure mit wachsender Konzentration kleiner. Die folgende Tabelle gibt Aufschluß über das Beobachtungsmaterial. In der ersten Zeile sind die Esterkonzentrationen (0,1 bis 0,002) angeführt, unterhalb die diesen Konzentrationen zugehörigen Koeffizientenverhältnisse der einzelnen Dicarbonsäureester von  $n = 0$  bis  $n = 8$ .

Tabelle 11. Konzentrationsabhängigkeit des Geschwindigkeitsverhältnisses der Verseifungsstufen von Dicarbonsäure-Estern.

$n$	0,1	0,04	0,03	0,02	0,01	0,005	0,002
0	17000						
1	70					90	
2	4,7						9,4
3					6,1		6,8
6			3,1				
7	(3)		2,9				
8	(2)	2,3		2,8			

Wie aus der Übersicht ersichtlich ist, wird bei höheren Homologen (Acetalsäure- und Sebacinsäureester) der Grenzwert 2 so gut wie erreicht. Der Grenzwert entspricht der Vorstellung von der unabhängigen, unbeeinflussten Reaktion der zwei reaktionsfähigen identischen Gruppen<sup>2</sup>.

Wie CH. K. INGOLD<sup>3</sup> zeigen konnte, ist die abstoßende Wirkung der  $\text{COO}^-$ -Gruppe der Estersäure auf das an der reaktionsfähigen Stelle angreifende Hydroxylion für den großen Unterschied zwischen den Quotienten der Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_1/k_2$  bei der alkalischen Verseifung der Ester von Oxalsäure und ihren Homologen verantwortlich zu machen.

Nur von wenigen Estern ist außer den Katalysekoeffizienten  $k_H$  und  $k_{OH}$  auch der Geschwindigkeitskoeffizient der unkatalysierten Hydrolyse  $k_W$  gemessen worden. Nachstehende Tabelle 12 ist der Arbeit von A. SKRABAL und A. ZAHORKA<sup>4</sup> entnommen.

Tabelle 12. Spontane und katalysierte Esterhydrolyse.

Ester	$k_W$ <sup>1</sup>	$k_H$ <sup>2</sup>	$k_{OH}$ <sup>2</sup>	$k_W$
				$2 \frac{k_H \cdot k_{OH}}{k_W}$
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ .....	$1,48 \cdot 10^{-3}$	$6,58 \cdot 10^{-2}$	6,46	0,38
$\text{CH}_2\text{COOCH}=\text{CH}_2$ .....	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$8,13 \cdot 10^{-2}$	$6,20 \cdot 10^2$	15,15
$[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{CH}]_2$ .....	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$4,10 \cdot 10^{-2}$	$6,85 \cdot 10^2$	101,4
$\text{CH}_2\text{ClCOOCH}_3$ .....	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$5,07 \cdot 10^{-2}$	$8,17 \cdot 10^2$	9,53
$\text{CHCl}_2\text{COOCH}_3$ .....	$9,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$17 \cdot 10^4$	94,3
$\text{CH}_2\text{CHCOOCH}(\text{CH}_3)\text{COO}$ ...	$2,29 \cdot 10^{-3}$	$5,44 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^5$	63,4

<sup>1</sup> a. a. O. S. 375.

<sup>2</sup> Über die Beziehung zwischen dem Quotienten der Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_1/k_2$  und der Massenwirkungskonstante des Estersäuregleichgewichts:



siehe A. SKRABAL, D. HRAZEK: Mh. Chem. 82, 697 (1918). — A. SKRABAL: Ebenda 89, 741 (1918). — A. SKRABAL, G. MURBY: Ebenda 42, 47 (1921).

<sup>3</sup> J. chem. Soc. [London] 1930, 1375. <sup>4</sup> Mh. Chem. 53, 54, 571 (1929).

<sup>5</sup> Da verschiedenwertige Ester vorliegen, sind die Gruppenkonstanten angegeben, das sind die auf eine Estergruppe bezogenen Geschwindigkeitskoeffizienten.

Wie bereits auf S. 59 abgeleitet wurde, ist im Minimum der Hydrolysegeschwindigkeit, also im Stabilitätsmaximum des Esters, die Wasserstoffionkonzentration:

$$h_0 = \sqrt{\frac{k_{\text{OH}}}{k_{\text{H}}} \cdot K_{\text{W}}},$$

die entsprechende Hydroxylionkonzentration:

$$[\text{OH}^-]_0 = \frac{K_{\text{W}}}{h_0} = \sqrt{\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{OH}}} \cdot K_{\text{W}}}.$$

Daher ist im Stabilitätsmaximum des Esters die Verseifung durch Wasserstoffion ebenso schnell wie die Verseifung durch Hydroxylion:

$$k_{\text{H}} h_0 = k_{\text{OH}} [\text{OH}^-]_0 = \sqrt{k_{\text{H}} k_{\text{OH}} K_{\text{W}}}.$$

Demzufolge läßt sich die Wasserkonstante  $k_{\text{W}}$  im Stabilitätsmaximum um so leichter herauschälen, je größer der Wert des Verhältnisses:

$$\nu = \frac{k_{\text{W}}}{2 \sqrt{k_{\text{H}} k_{\text{OH}} K_{\text{W}}}}$$

ist<sup>1</sup>. Nach A. SKRABAL sind die Ester außer durch den Quotienten  $k_{\text{OH}}/k_{\text{H}}$  durch obiges Verhältnis ( $\nu$ ) der Wasserkonstante zu den beiden anderen Konstanten  $k_{\text{H}}$  und  $k_{\text{OH}}$  charakterisiert.  $\nu$  wächst im Sinne der „Spannungstheorie“ von SKRABAL mit dem Spannungszustand der verseifenden Molekel, „wobei der Spannungszustand durch raumerfüllende Atome oder Gruppen, durch mehrfache Atombindungen (C=C, C=O, C≡C) oder durch Ringspannung verursacht sein kann<sup>2</sup>. Das  $\nu$  ist ein quantitatives Maß für den Spannungszustand des verseifenden Organooxydes<sup>3</sup>.“ So wird beispielsweise für den verhältnismäßig hohen  $\nu$ -Wert des Glyoxaltetracetats die raumerfüllende Wirkung der an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Acetatgruppen verantwortlich gemacht. An der Zusammenstellung ist noch beachtenswert, daß der „Gang“ der Wasserkoeffizienten  $k_{\text{W}}$  mit dem „Gang“ der Katalyskoeffizienten  $k_{\text{OH}}$  symbar geht.

Die vorliegenden Ausführungen geben wohl ein überzeugendes Bild von den komplizierten und mannigfachen Zusammenhängen zwischen Verseifungsgeschwindigkeit, Konstitution und Konfiguration, die nur unter besonderen Extrembedingungen einigermaßen zu entwirren sind<sup>4</sup>. Wir können daher mit SKRABAL<sup>5</sup> sagen, „daß es den Anschein hat, als ob jede konstitutionelle Veränderung der reagierenden Molekel in der Regel von mehrfachen Wirkungen begleitet wäre, die in ihrer Gesamtheit durch Superposition die mit der Konstitutionsänderung verknüpfte Geschwindigkeitsänderung bestimmen“.

Die Beziehung zwischen Konstitution und Verseifungsgeschwindigkeit aufzudecken, ist bei Organooxyden, die nur auf einer Reaktionsbahn merklich hydrolysieren, aussichtsreicher. Aus diesem Grunde wurden von A. SKRABAL und seinen Mitarbeitern<sup>6</sup> ausgedehnte Untersuchungen an Äthern und Acetalen vor-

<sup>1</sup> A. SKRABAL: Mh. Chem. 67, 118 (1935).

<sup>2</sup> A. SKRABAL, K. H. MIRTZ: Z. physik. Chem. 111, 107 (1924). — A. SKRABAL, A. ZAHORKA: Mh. Chem. 46, 571 (1925); 58, 54, 573 (1929). — A. SKRABAL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 33, 322 (1927).

<sup>3</sup> Alle Verbindungen mit der Atomgruppe —C—O—C— wie Äther, Ester, Säureanhydride nennt SKRABAL Organooxyde.

<sup>4</sup> Vgl. W. HÜCKEL, H. HANCKOSS, K. KUMETAT, D. ULLMANN, W. DOLL: Liebigs Ann. Chem. 522, 128 (1938). — A. SKRABAL, A. M. HUGETZ: Mh. Chem. 47, 37 (1926).

<sup>5</sup> A. SKRABAL, H. AIBOLDI: Mh. Chem. 45, 13 (1924). — A. SKRABAL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 33, 322 (1927). — A. SKRABAL, A. ZAHORKA: Mh. Chem. 63, 1 (1933). — A. ZAHORKA, K. WEIMANN: Ebenda 71, 229 (1938). — A. SKRABAL, R. SKRABAL: Z. physik. Chem., Abt. A 181, 449 (1938). — A. SKRABAL:

genommen. Wie bereits dargelegt wurde, treten gegenüber der Wasserstoffionkatalyse dieser Hydrolysen die übrigen Reaktionsbahnen in den Hintergrund. Die Hydrolyse der ätherartigen Verbindung X—O—Y



kann prinzipiell durch Aufspaltung entweder der Bindung X—O oder der Bindung O—Y erfolgen<sup>1</sup>. Beide Elementarakte führen zu den gleichen Hydrolyseprodukten. Nach A. SKRABAL<sup>1</sup> setzt sich die Hydrolysegeschwindigkeit aus zwei Eigengeschwindigkeiten, nämlich den beiden Loslösungsgeschwindigkeiten von X und Y, zusammen. Dabei wird die Abtrennung von X durch den Liganden Y und die Loslösung von Y durch den Liganden X beeinflusst. Werden die Geschwindigkeitskoeffizienten der unbeeinflussten Abspaltung von X bzw. Y mit  $k_1$  und  $k_2$ , die Beeinflussungsfaktoren von X und Y mit  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  bezeichnet, so steht der Geschwindigkeitskoeffizient ( $k_m$ ) der Hydrolyse zu diesen Koeffizienten in der Beziehung:

$$k_m = k_1 \lambda_2 + k_2 \lambda_1.$$

Für die Reinäther X—O—X und Y—O—Y ergeben sich in analoger Weise die Geschwindigkeitskoeffizienten der Hydrolyse  $k_r$  und  $k_o$ :

$$k_r = 2k_1 \lambda_1, \quad k_o = 2k_2 \lambda_2.$$

Aus diesen Gleichungen errechnet sich  $k_1 \lambda_2$  und  $k_2 \lambda_1$  zu:

$$2k_1 \lambda_2 = k_m \pm \sqrt{k_m^2 - k_r k_o},$$

$$2k_2 \lambda_1 = k_m \mp \sqrt{k_m^2 - k_r k_o}.$$

Die Spaltungsgeschwindigkeiten  $k_1 \lambda_2$  und  $k_2 \lambda_1$  sind nur dann reell, wenn

$$k_m \geq \sqrt{k_r k_o}.$$

Die Hydrolysekonstante des Mischäthers ist also größer und im Grenzfalle gleich dem geometrischen Mittel der Hydrolysekonstanten der Reinäther. In diesem Grenzfalle sind die beiden Koeffizienten der Trennungsgeschwindigkeit einander gleich:

$$k_1 \lambda_2 = k_2 \lambda_1.$$

Die Gruppen X und Y des Mischäthers werden also gleich schnell abgelöst. Ein zweiter Grenzfall ist, daß die Gruppen X und Y einander gleich stark beeinflussen, also:

$$\lambda_1 = \lambda_2.$$

Dann ergibt sich die Beziehung:

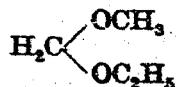
$$k_m = \frac{1}{2}(k_r + k_o).$$

Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 446 (1939). — R. SKRABAL: Z. physik. Chem., Abt. A 185, 81 (1939). — A. SKRABAL, O. RINGER: Mh. Chem. 42, 9 (1921). — A. SKRABAL, M. BALTADSCHEWA: Ebenda 45, 19, 95 (1924). — A. SKRABAL, A. SCHIFFNER: Z. physik. Chem. 99, 290 (1921). — A. SKRABAL, M. BELAVIC: Ebenda 103, 451 (1923). — A. SKRABAL, K. H. MIBTL: Ebenda 111, 98 (1924). — A. SKRABAL, E. BRUNNER, H. AIROLDI: Ebenda 111, 109 (1924). — A. SKRABAL, M. ZLATEWA: Ebenda 119, 305 (1926). — A. SKRABAL, H. H. EGGER: Ebenda 123, 349 (1926). — A. SKRABAL, I. SAWTOK: Ebenda 129, 357 (1926). — A. SKRABAL, F. BILGEE: Ebenda 180, 29 (1927). — A. SKRABAL, W. STOCKMAYER, H. SCHREINER: Ebenda 169, 177 (1934). — R. LEUTNER: Mh. Chem. 60, 317 (1932); 66, 222 (1935).  
<sup>1</sup> A. SKRABAL: Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 446 (1939). — R. SKRABAL: Z. physik. Chem., Abt. A 185, 81 (1939).

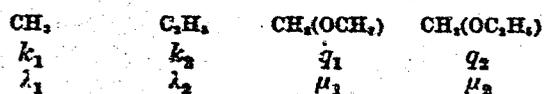
Die Hydrolysekonstante des Mischäthers ist dann das arithmetische Mittel der Geschwindigkeitskoeffizienten der Reinäther. Die Messungen an Äthyl- und Isopropyläthern<sup>1</sup> zeigen, daß die Werte für die Hydrolysekonstanten zwischen den beiden Grenzfällen liegen.

Wie aus den obigen Gleichungen ersichtlich ist, haben die Trennungsgeschwindigkeiten  $k_1\lambda_2$  und  $k_2\lambda_1$  zwei Lösungen. Die erste Lösung von  $k_1\lambda_2$  ist identisch mit der zweiten von  $k_2\lambda_1$  und die zweite Lösung von  $k_1\lambda_2$  ist gleich der ersten von  $k_2\lambda_1$ . Da nur je ein Wert  $k_1\lambda_2$  und  $k_2\lambda_1$  einen physikalischen Sinn hat, sind zu dessen Festsetzung weitere Überlegungen heranzuziehen. Für die Hydrolyse des Äthylisopropyläthers wurden bei 25° C die Koeffizienten der Trennungsgeschwindigkeit pro Minute  $1,83 \cdot 10^{-11}$  und  $1,32 \cdot 10^{-10}$  gefunden. Aus der Erfahrungstatsache, daß die Hydrolysegeschwindigkeit der Äther mit der Carbrierung des  $\alpha$ -Kohlenstoffs zunimmt, läßt sich schließen, daß der Koeffizient der Trennungsgeschwindigkeit  $1,32 \cdot 10^{-10}$  der Isopropylgruppe und der von  $1,83 \cdot 10^{-11}$  der Äthylgruppe zuzuordnen ist<sup>2</sup>.

Beim Methyläthylacetal



sind die Eigengeschwindigkeiten und Beeinflussungsfaktoren nachstehender Gruppen in Rechnung zu setzen:



Die Geschwindigkeitskoeffizienten des Methyl-, Äthylformals und des Mischacetals sind:

$$\begin{aligned} k_r &= 2(k_1\mu_1 + q_1\lambda_1), \\ k_v &= 2(k_2\mu_2 + q_2\lambda_2), \\ k_m &= k_1\mu_2 + k_2\mu_1 + q_1\lambda_2 + q_2\lambda_1. \end{aligned}$$

Da die Acetale viel rascher hydrolysieren als die Äther, kann der Schluß gezogen werden, daß praktisch nur die acetalische Bindung gelöst wird. Die Gleichungen können dementsprechend in vereinfachter Form:

$$k_r = 2q_1\lambda_1, \quad k_v = 2q_2\lambda_2, \quad k_m = q_1\lambda_2 + q_2\lambda_1$$

in Anwendung gebracht werden. Unter der Annahme, daß das Äthoxyl auch im Mischacetal rascher als das Methoxyl abgespalten wird, errechnet sich aus den Hydrolysekoeffizienten von M. H. PALOUSA und A. SALONEN<sup>3</sup> bei 25° C:

Methylal	$k = 0,00187$
Äthylal	$k = 0,00936$
Mischacetal	$k = 0,00469$

für Methoxyl	im Reinacetal	$q_1\lambda_1 = 0,000935$
	im Mischacetal	$q_2\lambda_1 = 0,00128$
für Äthoxyl	im Reinacetal	$q_2\lambda_2 = 0,00468$
	im Mischacetal	$q_1\lambda_2 = 0,00341$

<sup>1</sup> A. SKRABAL, A. ZAHORKA: Mh. Chem. 63, 1 (1933).

<sup>2</sup> Über weitere Berechnungen siehe R. SKRABAL: Z. physik. Chem., Abt. A 165, 81 (1939).

<sup>3</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 424 (1934). — Temperaturkoeffizient der Äthylalhydrolyse: P. M. LEININGER, M. KILPATRICK: J. Amer. chem. Soc. 61, 2510 (1939). — R. F. JACKSON, C. L. GILLIS: Bur. Standards J. Res. 16, 125 (1920).

Es ist daraus ersichtlich, daß die Ablösungsgeschwindigkeiten der beiden Gruppen sich im Mischacetal bzw. Mischäther angleichen. In vielen Mischäthern geht die Angleichung nahezu bis zur Gleichheit der Geschwindigkeiten, so daß sich der Geschwindigkeitskoeffizient vieler Mischätherhydrolysen nach den vorhergehenden Darlegungen als Quadratwurzel aus dem Produkt der beiden Geschwindigkeitskoeffizienten der Reinätherhydrolysen errechnen läßt<sup>1</sup>. SKRABAL konnte zeigen, daß auch bei den Estern eine Angleichung von Alkyl und Acyl erfolgt, indem das Alkyl „acylartig“ und das Acyl „alkylartig“ wird<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Siehe J. LÖBERING, V. RANK: Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2331 (1937) im Zusammenhang mit A. SKRABAL: Ebenda 72, 446 (1939).

<sup>2</sup> A. SKRABAL: a. a. O. S. 452. — Siehe auch A. SKRABAL, A. ZAHORKA, K. WEIMANN: Z. physik. Chem., Abt. A 188, 345 (1939).