

**46. Matti Herman Palomaa:****Studien über ätherartige Verbindungen, XXVI. Mitteil.\*): Reaktionsgeschwindigkeit und innermolekulare Kräfte, II. Mitteilung.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]

(Eingegangen am 26. Januar 1942.)

Nachdem der Einfluß des Sauerstoffs je nach dessen Bindungsart und Stellung in der Atomkette auf die Reaktionsgeschwindigkeit in mehreren Mitteilungen behandelt worden war, lag es nahe, in entsprechender Weise das Verhalten der Halogene zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit sollen folgende drei Fragen behandelt werden:

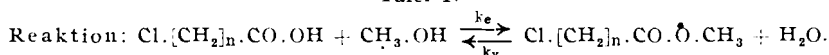
a) Ruft das Chloratom ebenso wie das Sauerstoffatom ein ausgeprägtes Geschwindigkeitsminimum der katalysierten Veresterung und Verseifung hervor?

b) Bei welchem Abstand in der Atomkette tritt das erwartete Minimum ein?

c) Welche atomistischen Eigenschaften des Chlors (Broms) kommen hierbei vorwiegend in Betracht?

Zu diesem Zweck wurden zunächst die einfachsten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorfettsäuren auf ihre Veresterungsgeschwindigkeit  $k_e$  und Verseifungsgeschwindigkeit  $k_v$  in äquimolekularer Wasser-Methylalkohol-Lösung (Tafel 1) und die Methylester der einfachsten  $\alpha$ ,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Chlorfettsäuren auf die Verseifungsgeschwindigkeit  $k'_v$  in wäßriger Lösung (Tafel 2) untersucht. Alle Geschwindigkeitskonstanten sind auf 1-n. Katalysatorsäure (HCl) umgerechnet. Zeiteinheit ist 1 Minute.

Tafel 1.

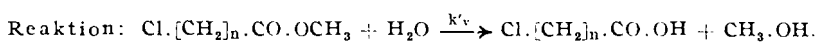


Zum Vergleich sind die entsprechenden Konstanten für  $\beta$ -Methoxy-propionsäure<sup>1)</sup> aufgenommen.

	$k_e^{15} \times 10^4$	$k_v^{15} \times 10^4$	$k_e^{25} \times 10^4$	$k_v^{25} \times 10^4$	$k_e^{35} \times 10^4$	$k_v^{35} \times 10^4$
$\alpha$ -Chlor-essigsäure .....	41.5	13.5	101	35.6	224	81.3
$\beta$ -Chlor-propionsäure .....	10.7	2.33	27.4	5.89	63.4	14.4
$\beta$ -Methoxy-propionsäure ..	18.6	3.24	45.8	8.44	108	22.0

In der  $\beta$ -Stellung setzt das Chlor die Geschwindigkeit der Veresterung und Verseifung viel stärker herab als der Äthersauerstoff. Z. B. die  $k_e^{15}$ -Größen verhalten sich wie 10.7:18.6  $\sim$  1:2. Trotzdem sind die Temperaturkoeffizienten für die beiden Säuren praktisch gleich groß und folglich auch die Aktivierungswärmen. Für die drei Säuren in obiger Reihenfolge berechnen sich die Koeffizienten:  $k_e^{25}/k_e^{15}$  2.22, 2.31, 2.36,  $k_v^{25}/k_v^{15}$  2.43, 2.56, 2.46,  $k_v^{35}/k_v^{25}$  2.28, 2.45, 2.61 und  $k_v^{35}/k_e^{15}$  2.64, 2.53, 2.61.

Tafel 2.



Methylester der	$k_v^{25} \times 10^4$	$k_v^{35} \times 10^4$	$k_v^{45}/k_v^{25}$
$\alpha$ -Chlor-essigsäure .....	44.6	106	2.38
$\beta$ -Chlor-propionsäure .....	9.02	23.4	2.59
$\gamma$ -Chlor-buttersäure .....	29.2 <sup>2)</sup>	—	—

\*) XXV. Mitteil.: B. **74**, 1866 [1941]. <sup>1)</sup> B. **68**, 888 [1935].2) Ein Mittel aus 31.1 (Salmi, B. **72**, 1773 [1939]) und 27.2 (T. Kaski, diese Mitteil.).

Die erste Frage (a) ist somit zu bejahen. Das vom Chloratom bewirkte Minimum ist sogar tiefer als das von Äthersauerstoff:  $9.02 < 14.7$ ,  $5.89 < 8.44$  usw. Es ist auch mehr ausgeprägt. Bilden wir, wie früher<sup>3)</sup>, die Beziehung  $k_\alpha:k_\beta:k_\gamma$  und geben der mittleren Größe den Wert 3.0, so haben wir:

	$k_\alpha$	$k_\beta$	$k_\gamma$
Methoxyderivate (Äthersauerstoff) .....	7.6	3.0	6.9
Chlorderivate (Chlor) .....	14.8	3.0	9.7

Die zweite Frage (b) ist dahin zu beantworten, daß das Geschwindigkeitsminimum vom Chlor ebenso wie vom Sauerstoff in der  $\beta$ -Stellung hervorgerufen wird. Der gegenseitige Abstand der wirksamen Atome in der Kette im Minimum ist für Sauerstoff in den Oxy-, Äther-, Keto- und Dicarbonsäuren  $\overset{1}{\text{O}} \dots \overset{5}{\text{O}}$  und für Chlor und Sauerstoff in den Chlorfettsäuren  $\overset{1}{\text{Cl}} \dots \overset{5}{\text{O}}$ .

Die dritte Frage (c) wurde schon in der vorigen Mitteilung\*) gestreift, indem die Antibasie zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Atomrefraktion auch beim Chlor zu beobachten war. Man kann folglich erwarten, daß das Brom mit der hohen Atomrefraktion 8.748<sup>4)</sup> ein noch tieferes Geschwindigkeitsminimum bewirkt als das Chlor mit der Atomrefraktion 5.957 (D-Linie). Dies scheint tatsächlich zuzutreffen. Denn die Geschwindigkeit ist in der  $\beta$ -Stellung erheblich kleiner für Brom als für Chlor, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist.

Tafel 3<sup>b)</sup>.

Verseifungsgeschwindigkeit  $k'_v$  der Äthylester in wäßr. saurer Lösung.

Äthylester der	$k'^{25}_v \times 10^4$	$k'^{35}_v \times 10^4$	$k'^{50}_v \times 10^4$	$k^{35}/k^{25}$
$\beta$ -Chlor-propionsäure .....	9.75	23.9	86.1	2.45
$\beta$ -Brom-propionsäure .....	8.15	21.6	54.5	2.65
$k_{\text{Cl}}/k_{\text{Br}}$ .....	1.20	1.11	1.58	im Mittel 1.30

Nimmt man an, daß der Mittelwert der Größe  $k_{\text{Cl}}/k_{\text{Br}}$  dem richtigen Wert nahekommt und stellt man diesen Mittelwert 1.30 mit dem Quotienten der Atomrefraktionen,  $A_{\text{Br}}/A_{\text{Cl}} = 8.748/5.957 = 1.469$ , zusammen, so kann man wiederum von ungefähr umgekehrter Proportionalität oder wenigstens von einer Antibasie zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit im Falle des Minimums und der Atomrefraktion sprechen, d. i.

$$k_{\text{Cl}}/k_{\text{Br}} = A_{\text{Br}}/A_{\text{Cl}}.$$

Vergleichshalber führen wir die Geschwindigkeitskonstanten der  $\alpha$ -Verbindungen an, nämlich die Konstanten  $k_\alpha$  und  $k_v$ , welche in wäßrig-methylalkoholischer Lösung (Mol. 1:1) ermittelt wurden.

<sup>3)</sup> Vergl. B. 71, 482 [1938].

<sup>4)</sup> Karvonen, Ann. Acad. Sci. fenn. [A] 5, Nr. 6 [1914], S. 102; s. a. Fußnote \*).

<sup>5)</sup> Die  $k'_v$ -Größen stammen von Drushel und sind nach Intern. Critical Tabl. 7, 132 [1930] angegeben (Amer. Journ. Science 33, 27; 34, 67 [1912]). Nach den ungleichen Vergleichszahlen  $k_{\text{Cl}}/k_{\text{Br}}$  für die Geschwindigkeiten der Chlor- und Bromverbindungen bei verschiedenen Temperaturen sind die Konstanten als weniger zuverlässig anzusehen.

Tafel 4.

	$k_e^{25} \times 10^4$	$k_v^{25} \times 10^4$	$k_e^{35} \times 10^4$	$k_v^{35} \times 10^4$	$k_e^{35}/k_e^{25}$	$k_v^{35}/k_v^{25}$
$\alpha$ -Chlor-essigsäure . . . .	101	35.6	224	81.3	2.22	2.28
$\alpha$ -Brom-essigsäure . . . .	113	41.4	247	88.4	2.19	2.13

Die Geschwindigkeit der Veresterung und der sauren Verseifung der  $\alpha$ -Verbindungen wird beim Übergang  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br}$  eher erhöht als herabgesetzt, also umgekehrt, wie es bei den  $\beta$ -Verbindungen in hohem Grade der Fall ist.

Weitere Verschiedenheiten der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindungen seien auf Grund der früheren Beobachtungen<sup>6)</sup> vergleichsweise angeführt. In der Tafel 5 bedeuten, wie immer,  $k'_v$  die Geschwindigkeitskonstanten saurer Verseifung der Methylester in wäßriger Lösung,  $k_e$  und  $k_v$  die der Veresterung und Verseifung der Säuren bzw. der Methylester in wäßrig-methylalkoholischer Lösung (Mol. 1:1).

Tafel 5.

	Fettsäuren <sup>7)</sup>		Sauerstoffderivate		Chlorderivate	
	$\text{H} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CO}_2(\text{H}, \text{CH}_3)$		$\alpha$	$\beta, \gamma, \delta$	$\alpha$	$\beta$
	$n = 0$	$n = 1 \dots 6$				
$k_v/k'_v$ . . . . .	$\sim 1:2$	$\sim 1:2$	$\sim 1:1$	$\sim 1:2$	$\sim 1:1.3$	$\sim 1:1.5$
$k_e/k_v$ . . . . .	$\sim 3:1$	$\sim 5:1$	$\sim 3:1$	$\sim 5:1$	$\sim 3:1$	$\sim 4.5:1$

Die obigen Zahlen stellen abgerundete Mittelwerte dar. Die Größen sind von der Temperatur abhängig. Als Beispiele führen wir die einzelnen Werte für die Chlorderivate bei 15°, 25° und 35° in dieser Reihenfolge an.

$\alpha$ -Chlor-essigsäure . . . . .  $k_v/k'_v$  1:1.36, 1:1.25, 1:1.30;  $k_e/k_v$  3.08:1, 2.84:1, 2.75:1  
 $\beta$ -Chlor-propionsäure . . . . .  $k_v/k'_v$  1:1.48, 1:1.54, 1:1.59;  $k_e/k_v$  4.59:1, 4.57:1, 4.25:1

Die  $k_v/k'_v$ -Größen der Chlorderivate in der Tafel 5 nehmen eine gewisse Mittelstellung ein. Sie sind für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Derivate in diesem Falle einander näher gerückt. Die Beziehung  $\sim 1:1$  für die  $\alpha$ -Sauerstoffderivate ist eine auffallende Ausnahme. Die Verseifungsgeschwindigkeit erweist sich unabhängig von der Veränderung (Verdopplung) der Molarität des Wassers. Die Stoßtheorie als Grundannahme der Kinetik versagt somit hier, behält aber ihre Gültigkeit in den anderen Fällen (Beziehung  $\sim 1:2$ ) bei. Eine einfache Erklärung liegt wohl in der Annahme, daß eine Komplexbildung zwischen dem reaktiven Lösungsmittel Wasser und der gelösten Substanz vorkommt oder daß die mögliche erste Phase oder Teilreaktion, Addition des Wassers, besonders schnell verläuft.

Die Gleichgewichtsgröße  $k_e/k_v$  ist für die  $\alpha$ -Verbindungen und für die Ameisensäure ( $n = 0$ ) die gleiche 3:1, wogegen sie für die übrigen Verbindungen  $\sim 5:1$  beträgt. Welche Faktoren diese starke Abstufung zugunsten der Veresterung bedingen, läßt sich zurzeit kaum angeben. So viel kann man sagen, daß, was die beiden Größen in der Tafel 5 anbetrifft, die Löslichkeit und die Molekülgröße keine merkbare Rolle spielen. Als Beweis seien die folgenden Zahlenreihen für die Alkoxysäuren  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2(\text{H}, \text{CH}_3)$  mit  $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{iso-C}_4\text{H}_9$  in dieser Reihenfolge angeführt<sup>7)</sup>:  $k_v/k'_v$  0.80, 0.87, 0.82, 0.83, 0.81, 1.08 und  $k_e/k_v$  3.24, 3.13, 3.16, 3.24, 3.38, 3.09.

<sup>6)</sup> B. 69, 1345 [1936]; 71, 490 [1938].

<sup>7)</sup> B. 69, 1345 [1936].

Beinerkenswert ist die weniger starke Abstufung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindungen bei den Chlorderivaten.

Der Stiftung Emilie und Rudolf Gesellius spreche ich für Gewährung eines Stipendiums meinen besten Dank aus.

### Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von T. Kaski, R. Korte und T. A. Siitonen.)

Die kinetischen Messungen wurden in der früher angegebenen Weise ausgeführt: Automatische Dreiweghahn-Pipette mit Nachspülung, fein zerstoßenes Eis zur Abkühlung, Diäthylaminlösung als Titrierflüssigkeit usw.<sup>8)</sup> Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß das Halogen in den Säuren nicht merkbar angegriffen wurde.

Chloressigsäure und deren Methylester: Reinstes käufliches Präparat und daraus gewonnener Methylester. Die kinetischen Größen sind schon oben in den Tafeln zum größten Teil wiedergegeben worden. Die von Drushel<sup>5)</sup> ermittelten Größen für den Äthylester  $k'_{\nu} \times 10^4 = 45.8$  (25°) und 91.7 (35°) weichen nicht viel von denjenigen für den Methylester 44.6 und 106 (Tafel 2) ab.

$\beta$ -Chlor-propionsäure und deren Methylester: Die Säure war ein reinstes käufliches Präparat (Schuchardt), und der Methylester wurde daraus in gewöhnlicher Weise gewonnen. Die bei 15° bestimmten Größen sind in den Tafeln zu finden. Bei 25° und 35° wurden zwei unabhängige Meßreihen ausgeführt. In wäßr. Lösung ( $k'_{\nu}$ ) waren die Konzentrationen der Katalysatorsäure (HCl) 0.2 bzw. 0.1-n, in wäßr.-methylalkohol. Lösung (Mol. 1:1) 0.1 bzw. 0.05-n. Es wurde gefunden bei 25°:  $k'_{\nu} \times 10^4 = 9.02, 9.02$ , im Mittel 9.02; bei 35° entsprechend 23.5, 23.3; i. M. 23.4. —  $k^{35}/k^{25} = 2.60, 2.58$ ; i. M. 2.59.  $k_{\nu} \times 10^4$  bei 25°: 26.8, 28.0; i. M. 27.4,  $k_{\nu} \times 10^4 = 5.86, 5.93$ , i. M. 5.98. Bei 35° dieselben Größen 62.8, 64.0; i. M. 63.4 bzw. 14.8, 14.0; i. M. 14.4. — Vom Methylester ausgehend fielen die Größen durchgehend etwas niedriger aus (weniger hervortretende Autokatalyse?).

$\gamma$ -Chlor-buttersäure-methylester: Diesen Ester stellte Henry<sup>9)</sup> durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkohol. Lösung des  $\gamma$ -Chlor-butyronitrils dar. Das Nitril war aus Trimethylenchlorbromid bereitet<sup>10)</sup> worden. Um mit Sicherheit ein bromfreies Präparat zu erhalten, gingen wir von Trimethylenchlorhydrin<sup>11)</sup> aus, führten es in  $\gamma$ -Oxy-butyronitril über und verwandelten dieses durch Einleiten von Chlorwasserstoff in methylalkohol. Lösung<sup>12)</sup> in den gewünschten  $\gamma$ -Chlor-buttersäure-methylester. Sdp.<sub>7</sub> 55–56°. Die Einzelwerte einer Bestimmungsreihe der Größe  $k'_{\nu} \times 10^4$  bei 25° waren 27.5, 27.5, 28.2, 26.1, 26.5; i. M. 27.2. Die Verseifungsgeschwindigkeit wurde weiter in Wasser-Dioxan-Lösung (Mol. 1:1), 0.2051-n. HCl als Katalysator, gemessen.  $k_{\nu} \times 10^4$  bei 25°: 10.1, 9.9, 10.2, 10.1, 10.2, 9.9, 9.9; i. M. 10.0; bei 35°: 26.6, 26.6, 26.8, 26.5, 26.6; i. M. 26.6. —  $k^{35}/k^{25} = 2.66$ .

<sup>8)</sup> Siehe u. a. Ann. Acad. Sci. fenn. [A] **4**, Nr. 2 [1913]; B. **68**, 891 [1935].

<sup>9)</sup> Bull. Soc. chim. France [2] **45**, 341 [1886].

<sup>10)</sup> Henry, a. a. O.; Gabriel, B. **23**, 1771 [1890], **42**, 1252, Anm. 2 [1909].

<sup>11)</sup> Bereitet nach Marvel u. Calvery, Org. Syntheses **8**, 112 [1928].

<sup>12)</sup> Vergl. Henry, a. a. O.; B. K. Campbell u. K. N. Campbell, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1375 [1938].