der Hydrolysekinetik von uns schon in anderen Fällen angewandt und dort beschrieben wurde[2]), ließ sich auf Grund der im fraglichen p_H-Bereich durchwegs 2-elektronigen Reduktionsstufen der Carbonylgruppe[1b]) mit Erfolg heranziehen. Sie hat außer einfacher Handhabung und Genauigkeit anderen Methoden gegenüber manche Vorteile, so den geringen Substanzbedarf — einige 10 cm^3 10^{-3} molarer Lösungen —, was auch gestattet, die meist schwerlöslichen Substanzen in homogener Lösung zu untersuchen.

Im vorliegenden Fall unterscheiden sich die Halbstufenpotentiale der stereoisomeren Acetoxybenzaldehyde hinreichend von den entsprechenden entacetylierten Oxybenzaldehyden[1a]), so daß Doppelstufen auftreten. Der zeitliche Ablauf der Hydrolyse läßt sich dann — sofern man einen passenden p_H-Bereich wählt — durch Abbau der Reduktionsstufen der acetylierten Derivate zugunsten derjenigen der Oxybenzaldehyde bequem verfolgen.

Nach den vorliegenden Messungen lassen sich die Halbstufenpotentiale in Abhängigkeit vom p_H wie folgt angeben:

Tabelle 1

Substanz	Halbstufenpotential $-\varepsilon_{1/2}$ (in Volt)	Ermittelt im Bereich
ortho-Oxy-Benzaldehyd . . .	$0{,}890 + 0{,}070\ p_H$	$1{,}2 < p_H < 11{,}4$
ortho-Acetoxy-Benzaldehyd .	$0{,}750 + 0{,}060$	$1{,}2 < p_H < 6{,}4$
meta-Oxy-Benzaldehyd . . .	$0{,}830 + 0{,}063$	$1{,}2 < p_H < 11{,}4$
meta-Acetoxy-Benzaldehyd .	$0{,}760 + 0{,}062$	$1{,}2 < p_H < 8{,}5$
para-Oxy-Benzaldehyd . . .	$0{,}920 + 0{,}078$	$1{,}2 < p_H < 11{,}4$
para-Acetoxy-Benzaldehyd .	$0{,}810 + 0{,}068$	$1{,}2 < p_H < 8{,}5$

Die Hydrolyse der o-, m-, p-Acetoxybenzaldehyde erfolgt in den p_H-Bereichen 6—7, 10—11 und 9—10 mit vergleichbarer Geschwindigkeit. Die kinetischen Messungen erfolgten demgemäß in Pufferlösungen mit entsprechenden p_H-Werten. Die RGK läßt sich nach der Gleichung 1. Ordnung berechnen, da die OH^--Aktivität in den gepufferten Lösungen konstant blieb. Aus der RGK k_1 der pseudomonomolekularen Reaktion ergibt sich $k_2 = k_1/[OH^-]$. Die Proportionalität zwischen OH^--Aktivität und k_1 wurde auch experimentell bestätigt.

Die aus 60 unabhängigen Einzelversuchen errechneten und jeweils gut übereinstimmenden RGK k_2 sind in Tabelle 2

Tabelle 2

Acetoxy-Benzaldehyd	T (°K)	k_2 ($l \cdot Mol^{-1}$ sec^{-1})	$k_2 = A \cdot e^{-E/RT}$ A	E (cal)	$\Delta H^{\#}$ (kcal)	$\Delta S^{\#}$ (cal/Grad Mol)	$\Delta G^{\#}$ (kcal)
ortho-	293,5	$10{,}17 \cdot 10^4$					
	303,2	$12{,}63 \cdot 10^4$	$1{,}15 \cdot 10^8$	4100	3,50	—23,6	10,53
	313,2	$15{,}89 \cdot 10^4$					
meta-	293,2	11,24					
	303,2	21,49	$7{,}66 \cdot 10^9$	11800	11,20	—15,3	15,81
	313,2	40,76					
para-	293,5	16,65					
	303,7	40,22	$5{,}11 \cdot 10^{12}$	15400	14,80	— 2,4	15,52
	314,5	97,48					

in der 3. Spalte zusammengefaßt und dienten zur Aufstellung der Arrheniusschen Gleichung. Die in den letzten 3 Spalten angegebenen thermodynamischen Daten beziehen sich auf das Gleichgewicht des Übergangszustandes entsprechend der Eyringschen Theorie[3]).

Der dritten Spalte ist zu entnehmen, daß die Hydrolysekonstanten von m- und p-Acetoxybenzaldehyd von gleicher Größenordnung sind (mit fast gleicher Enthalpie der Aktivierung), daß hingegen das ortho-Derivat um etwa 10^4mal leichter gespalten wird. Im einzelnen reagiert das para-Derivat im Vergleich zum meta-substituierten etwa doppelt so schnell, obwohl die Aktivierungsenergie größer ist, aber hier tritt offenbar kompensierend ein wesentlich niedrigerer Stoßfaktor auf (sterische Behinderung); beim para-Derivat ist er entsprechend der Stoßtheorie mit $5{,}11 \cdot 10^{12}$ normal. Dieser Befund steht nicht ganz in Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen[4]), nach welchen keinerlei Einfluß der m- und p-Stellung auf den „P-Faktor" bei der Hydrolyse-Reaktion zu verzeichnen ist.

Die besonders große Hydrolysebereitschaft der ortho-Verbindung ist durch eine extrem niedrige Aktivierungsenergie (4100 cal) ausgezeichnet. Hierfür machen wir das Eingehen einer inneren Wasserstoffbrückenbindung im hydrolysierten Endprodukt (Salicylaldehyd) verantwortlich, denn bei Fehlen dieser Orientierungskonstellation haben auch die ortho-Derivate keine so herausragende Stellung[5]).

Hamburg, Institut für Physikalische Chemie der Universität
L. Holleck, G. A. Melkonian und S. Brahmaji Rao

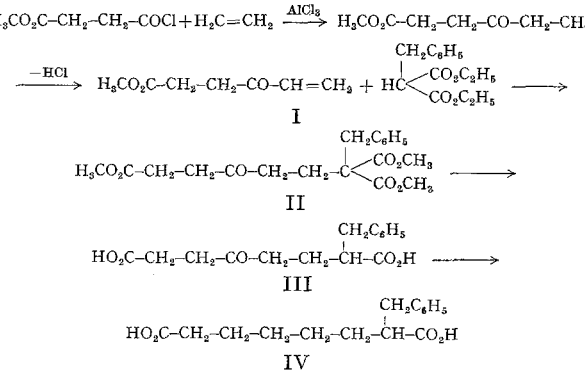
Eingegangen am 9. Juli 1958

[1]) Holleck, L., u. H. Marsen: Z. Elektrochem. **57**, a) 944, b) 301 (1953). — [2]) Holleck, L., u. G. A. Melkonian: Z. Elektrochem. **58**, 867 (1954). — [3]) Eyring, H.: J. Chem. Physics **3**, 107 (1935); s. auch S. Glasstone, K. J. Laidler u. H. Eyring: Theory of rate processes. New York: MacGraw Hill 1941. — [4]) Tommila, E., u. C. N. Hinshelwood: J. Chem. Soc. [London] **1938**, 1801. — [5]) Evans, D. P., J. J. Gordon u. H. B. Watson: J. Chem. Soc. [London] **1937**, 1430.

Über die Synthese langkettiger Carbonsäuren unter Verwendung von Vinyl-(ω-carbalkoxy-alkyl)-ketonen

α-Substituierte Kork-, Azelain- und Sebacinsäuren *)

Das aus Bernsteinsäure-methylester-chlorid und Äthylen mittels wasserfreiem Aluminiumchlorid gewonnene 1-Chlor-5-carbomethoxy-pentanon-(3) gibt beim Erwärmen mit Triäthylamin das schon früher auf andere Weise[1]),[2]) dargestellte Vinyl-(β-carbomethoxy-äthyl)-keton (I). Bei der in einem Gemisch von absol. Methanol und absol. Benzol unter Zusatz katalytischer Mengen Natriummethylat vollzogenen Michael-Addition von Benzyl-malonsäurediäthylester an das mit Hydrochinon stabilisierte I findet gleichzeitig eine Umesterung der Carbäthoxy-Gruppen des Malonesters statt. Das Addukt II wird durch Kochen mit Salzsäure verseift und decarboxyliert zur 6-Benzyl-hexanon-(3)-dicarbonsäure-(1,6) (III), die nach einem von Lock[3]) ausgearbeiteten vereinfachten Wolff-Kishner-Verfahren zur α-Benzyl-korksäure (IV) (Fp. 97—98°) reduziert wird.



Aus I und Phenyl-malonsäurediäthylester entsteht über analoge Zwischenstufen α-Phenyl-korksäure (Fp. 108—109°) und die Kombination von Vinyl-(γ-carbäthoxy-propyl)-keton[4]) mit Methyl-malonsäurediäthylester und von Vinyl-(δ-carbomethoxy-butyl)-keton[5]) mit Äthyl-malonsäurediäthylester liefert schließlich α-Methyl-azelainsäure (Fp. 70—71°) bzw. α-Äthyl-sebacinsäure (Fp. 51—52°).

Den Herren Prof. Dr. O. Bayer, Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen, und Direktor Dr. A. Steinhofer, Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a. Rhein, danken wir ebenso aufrichtig wie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der van't Hoff-Stiftung für großzügige Förderung.

Institut für Organische Chemie der Universität, Erlangen
Emil Buchta, Willi Bayer und Günter Heinz

Eingegangen am 17. Juli 1958

*) I. Mitteilung.

[1]) Nazarov, J. N., u. S. J. Zav'yalov: Izv. Akad. Nauk, SSSR. Otdel. Khim. Nauk **1952**, 300. — Chem. Abstr. **47**, 5364a (1953). — [2]) Grundmann, Chr., u. W. Ruske: Chem. Ber. **86**, 939 (1953). — [3]) Lock, G.: Österr. Chemiker-Ztg. **51**, 77 (1950). — Mh. Chem. **85**, 802 (1954). — [4]) Darstellung analog I; vgl. dazu Wieland, P., H. Ueberwasser, G. Anner u. K. Miescher: Helv. chim. Acta **36**, 376 (1953). — [5]) Darstellung analog I; vgl. dazu Bullock, M. W., J. A. Brockmann jr., E. L. Patterson, J. V. Pierce, M. H. v. Saltza, F. Sanders u. E. L. R. Stockstad: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1828 (1954). — Soper, Q. F., W. F. Buting, J. E. Cochran jr. u. A. Pohland: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4109 (1954). — Reed, L. J., u. Ching-J. Niu: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 416 (1955).