Short Communications

Über die Eigenschaften des Lösungsmittels, die die Kinetik der alkalischen Esterhydrolyse bestimmen. I. Der Zusammenhang zwischen Aktivierungswärme und Protonenübergangswärme

AULIS KOIVISTO

Chemisches Institut der Universität Helsinki, Finland

Die Geschwindigkeit der durch Alkalien hervorgerufenen Esterhydrolyse hängt viel vom Lösungsmittel ab. Es fragt sich, in welcher direkten Weise die katalytische Aktivität des alkalihaltigen Lösungsmittels gemessen werden kann. Die Antwort lautet, dass die Messung mittels einem dem Aktivierungsprozess ähnlichen Prozess ausführbar ist.

Man ist der Ansicht, dass der Aktivierungsprozess der alkalischen Esterhydrolyse von der Bildung des Additionsproduktes EOH^- aus Estermolekül E und Hydroxylion bedingt ist¹. Dieser Fall lässt sich, abweichend vom Üblichen, durch die Gleichung $\text{E} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{EOH}^- + \text{H}^+$ beschreiben. Die Gleichung für die Autoprotolyse des Lösungsmittels HL ist $[\text{H}^+] = K[\text{HL}]/[\text{L}^-]$. Diese beiden Gleichungen ergeben (1) $[\text{EOH}^-]/[\text{E}][\text{H}_2\text{O}] = K^*[\text{L}^-]/[\text{HL}]$. Die Konstante K^* des Aktivierungsgleichgewichts hängt natürlich von der Art des Lösungsmittels HL ab.

Die Form der Gleichung (1) unterscheidet sich von der der üblichen Säure-Basen-Gleichgewichtsgleichung (2) $[\text{A}^-]/[\text{HA}] = K[\text{L}^-]/[\text{HL}]$ nur darin, dass erstere Gleichung 3, letztere 2 neutrale Moleküle enthält. Experimentell ist belegt, dass die relative Säurestärke der Protonenspende nicht sehr viel vom Lösungsmittel abhängt². Dies bedeutet, dass der Einfluss des Lö-

sungsmittels auf das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten der Säure und ihres Anions bei den verschiedenen Säuren gleichgross ist. Es ist anzunehmen, dass dies auch für Gleichung (1) gültig ist, wobei $[\text{E}][\text{H}_2\text{O}]$ sich also wie $[\text{HA}]$ verhält.

Auf Grund des Vorstehenden sollte also das Verhältnis K^*/K der Gleichgewichtskonstanten der Gleichungen (1) und (2) unabhängig vom Lösungsmittel HL sein, und da das Vorstehende nicht auf eine bestimmte Temperatur beschränkt ist, so muss der Einfluss der Temperatur auf das Verhältnis K^*/K unabhängig vom Lösungsmittel sein. Durch Anwendung der van't Hoff'schen Gleichung erhält man $RT^2(d\ln K^* - d\ln K)/dT = \Delta H^* - H =$ unabhängig vom Lösungsmittel. ΔH^* ist die Aktivierungswärme der Hydrolyse im Lösungsmittel HL , ΔH ist die Wärme der Protonenübergangsreaktion $\text{HA} + \text{L}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{HL}$. Bezeichnet man die dem Lösungsmittel L_1 entsprechenden Wärmen mit ΔH_1^* und ΔH_1 , die dem Lösungsmittel L_2 entsprechenden mit ΔH_2^* und ΔH_2 , so ist $\Delta H_1^* - \Delta H_2^* = \Delta H_1 - \Delta H_2$. Die »Neutralisierungswärme« kommt somit der Aktivierungswärme zugute.

Die Protonenübergangswärmen wurden kalorimetrisch gemessen, 25° C, unter Verwendung von Phenol und Essigsäure, in einigen Fällen auch Ameisensäure, Bernsteinsäure und Benzoesäure als Protonenspende. Bei diesen Substanzen war die Protonenübergangswärme in ziemlich gleicher Weise vom Lösungsmittel abhängig³.

Aus den in der Literatur beschriebenen Versuchen über die alkalische Hydrolyse der Ester geht hervor, dass der Einfluss des Lösungsmittels bei verschiedenen Estern von ziemlich gleicher Art ist, wie es oft der Fall ist bei Reaktionen von gleichem Typus. Die vom Verfasser ausgeführten Versuche bekräftigen diese Auffassung. (Wegen der Umesterung lässt sich in viel Alkohol enthaltenden Lösungsmitteln nur die Hydrolysegeschwindigkeit des Esters des betreffenden Alkohols messen.) Die in

den Versuchen verwendeten Lösungsmittel, neben rein wässrigen Lösungen, und Ester, sind die folgenden:

Lösungsmittel	
1.	Wasser — Phenol
2.	» — Rohrzucker
3.	» — Glyzerin
4.	» — Äthylenglykol
5.	» — Methanol
6.	» — Aceton
7.	» — Äthanol
8.	» — <i>n</i> -Propanol
9.	» — <i>i</i> -Propanol
10.	» — <i>tert.</i> Butanol

Die Numerierung der Lösungsmittel in den Figuren ist dieselbe wie im vorstehenden Verzeichnis.

Ester	
Äthylacetat, <i>n</i> -Propylacetat	
Methyl-, Äthyl- und Propylacetat	
Äthylacetat	
»	
Methylacetat und -benzoat	
Äthylacetat	
»	
» , <i>n</i> -Propylacetat, Äthylbenzoat	
» , <i>i</i> -Propylacetat	
» , Methylacetat, Äthylbenzoat	

Als Katalysator diente NaOH. Die Ergebnisse der Versuche sind in den Figuren 1–3 wiedergegeben, von denen Figur 1 die Abhängigkeit der Aktivierungswärme vom Lösungsmittel, Figuren 2 und 3 die entsprechende Abhängigkeit der Protonenübergangswärme darstellen. Falls die Aktivierungswärmen unter Verwendung verschiedener Ester im gleichen Lösungsmittel bestimmt worden sind, so entsprechen deutlichshalber die Punkte der Figur 1 dem Mittelwert. Als Protonenspender dienten Phenol (Fig. 2) und Essigsäure (Fig. 3). Der Deutlichkeit halber zeigen die Figuren nur die Änderungen $\Delta H - \Delta H_0$ dieser Wärmen in Bezug auf den in wässriger Lösung vorliegenden Wert ΔH_0 .

Die Gleichartigkeit der Figur 1 mit den Figuren 2 und 3 zeigt auf das Deutlichste, dass die beschriebene Protonenübergangswärme in die Aktivierungswärme der alkalischen Hydrolyse der Ester eingeht. Die Übereinstimmung kann natürlich nicht völlig quantitativ sein, schon weil der zweite Energiefaktor, der die relative Säurestärke mitbestimmt, die Protonenübergangswärme, offenbar zu einem gewissen Grade vom Lösungsmittel abhängt, wie auch die relative Säurestärke selbst (Figuren 2 und 3). Aber obwohl die benutzten Protonenspender, Phenol und Essigsäure, auf Grund ihrer allgemeinen chemischen Eigenschaften zu verschiedenen Substanzgruppen gehören, so sind die

Fig. 1. Abhängigkeit der Aktivierungswärme vom Lösungsmittel.

Fig. 2. Abhängigkeit der Protonenübergangswärme vom Lösungsmittel. Protonenspender: Phenol.

Fig. 3. Abhängigkeit der Protonenübergangswärme vom Lösungsmittel. Protonenspender: Essigsäure.

Unterschiede lange nicht so gross, dass sie das Gesamtbild veränderten.

Es ist auffallend, dass der Protonenübergang an das Alkoxy-Ion in alkoholischer Lösung viel weniger Wärme befreit als derjenige an das Hydroxyl-Ion in wässriger Lösung.

1. Day, J. N. E. und Ingold, C. K. *Trans. Faraday Soc.* **37** (1941) 686; Bender, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 1626.
2. Siehe Literaturverzeichnis: Dippy, J. F. J. *J. Chem. Soc.* **1941** 550; *Chem. Revs.* **25** (1939) 151.
3. Siehe auch Wolfenden, J. H., Jackson, W. und Hartley, H. B. *J. Phys. Chem.* **31** (1927) 850.

Eingegangen am 24. November 1954.

Low-molecular Carbohydrates in Algae

VII*. Investigation of *Fucus spiralis* and *Desmarestia aculeata*

HANS BOUVENG and BENGT LINDBERG
Organisk-kemiska Institutionen, Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm, Sweden

In Parts I¹, IV² and V³ of this series, studies on the brown algae *Fucus vesiculosus*, *Pelvetia canaliculata* and *Laminaria*

* Part VI, *Acta Chem. Scand.* **8** (1954) 1875.

cloustoni were reported. These algae all contained mannitol, 1-mannitol β -glucoside and 1,6-mannitol di-(β -glucoside). 1-Mannitol acetate was isolated from *F. vesiculosus* and *L. cloustoni*, volemitol and its mono- and di-glucosides from *P. canaliculata* and a substance, laminitol, later proved to be a C-methyl inositol (Part VI) from *L. cloustoni*. It was therefore of interest to investigate other brown algae to see if some of these substances were characteristic for the whole group, and in the present communication the investigation of *Fucus spiralis* and *Desmarestia aculeata* is reported. Mannitol, 1-mannitol β -glucoside and laminitol were isolated from both and the presence of 1,6-mannitol diglucoside was demonstrated by paper chromatography. It is most probable that laminitol was overlooked in *F. vesiculosus* and *P. canaliculata* and that this substance, as well as mannitol and its glucosides, is characteristic for brown algae in general. 1-Mannitol acetate was isolated from *F. spiralis* but not from *D. aculeata* and it seems significant that this substance has been obtained in a good yield only from the *Fucus* species. Volemitol was not found in either of the two algae now investigated. It has thus so far only been found in *P. canaliculata* but it is intended to investigate its possible occurrence in other brown algae.

The algae, *Fucus spiralis* (740 g) and *Desmarestia aculeata* (240 g) were kindly supplied by Institut for Tang- og Tareforskning, Trondheim. They were extracted and the extracts worked up as described in previous communications¹. After fractionation on carbon columns and, when necessary, further separation on thick filter paper, the following substances were isolated:

Fucus spiralis. Laminitol, 0.18 g (0.025 %). M. p. 245–247° (slight decomp.).

Mannitol, 23 g (3.1 %). M. p. 160–162°.

1-Mannitol acetate, 0.70 g (0.1 %). M. p. 121–122°.

1-Mannitol β -glucoside, 0.30 g (0.04 %). M. p. 141–142°.

1,6-Mannitol di-(β -glucoside), about 0.03 g (0.004 %). Amorphous, chromatographically indistinguishable from authentic material.

Desmarestia aculeata. The crude laminitol was purified as acetate. Yield 20 mg (0.004 %, calculated as laminitol). M. p. 147–148°.

Mannitol, 13.5 g (5.6 %). M. p. 162–163°.