

Theoretische Behandlung des Einflusses sterischer Effekte auf die Reaktivität aliphatischer Verbindungen

III. Zum Problem der sterischen Hinderung bei Bildung und Hydrolyse von gesättigten aliphatischen Carbonsäureestern

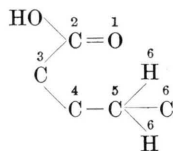
Von FRIEDRICH BECKER

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Z. Naturforschg. **16 b**, 236—245 [1961]; eingegangen am 19. Januar 1961)

Die sterischen Effekte bei Bildung und Hydrolyse aliphatischer Carbonsäureester werden mit Hilfe der sterischen Verteilungsfunktion theoretisch untersucht. Bei Verwendung eines tetraedrischen Modells für den Übergangszustand gelingt es, den beobachteten Einfluß von Kettenverlängerungen und Kettenverzweigungen der Alkylreste auf die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen richtig wiederzugeben. Liegen mehrfache Verzweigungen vor, so muß die gegenseitige Beeinflussung der innerhalb des Moleküls auftretenden Abstoßungen berücksichtigt werden. Der Vergleich zwischen Rechnung und Experiment erlaubt Rückschlüsse auf die Struktur und die Solvation des Übergangszustandes.

Es ist seit langem bekannt, daß strukturelle sterische Effekte die Reaktionsgeschwindigkeiten von Esterbildung und Esterhydrolyse erheblich beeinflussen. In neuerer Zeit befaßten sich vor allem EVANS und Mitarbb.^{1,2}, SMITH und Mitarbb.³⁻⁷ sowie NEWMAN und Mitarbb.⁸⁻¹⁰ mit der Frage des Einflusses von Verzweigungen der Alkylreste in verschiedenen Abständen vom Reaktionszentrum auf die Geschwindigkeitskonstanten der genannten Reaktionen. NEWMAN⁸ stellte in diesem Zusammenhang seine „Sechserregel“ auf, wonach die sterische Hinderung etwa der Zahl der Atome mit der Ziffer 6 proportional ist, wenn man mit der Numerierung der Atomkette der Säure oder des Esters beim Sauerstoffatom der Carboxylgruppe beginnt:



Diese Sechserregel stellt jedoch nur ein verhältnis-

mäßig grobes empirisches Hilfsmittel zur Abschätzung sterischer Effekte dar, denn die unter gleichen Bedingungen gemessenen Geschwindigkeitskonstanten weisen in manchen Fällen trotz gleicher Anzahl von Sechseratomen noch Unterschiede bis zu 2 Zehnerpotenzen auf^{9,10}.

Da die Mechanismen von Esterbildung und Esterhydrolyse eingehend untersucht sind und man im Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes dieser Reaktionen eine tetraedrische Anordnung der Liganden am Reaktionszentrum annehmen kann, ist eine Anwendung der in den beiden ersten Mitteilungen^{11,12} beschriebenen Methode der sterischen Verteilungsfunktion zur genaueren Diskussion der sterischen Effekte möglich. Darüber hinaus eignen sich die genannten Reaktionen für eine Prüfung der Leistungsfähigkeit dieser Methode, da hier experimentelle Ergebnisse an stark verzweigten, rein aliphatischen Verbindungen mit mehreren Freiheitsgraden der gehemmten inneren Rotation vorliegen.

¹ D. P. EVANS, J. J. GORDON u. H. B. WATSON, J. chem. Soc. [London] **1938**, 1439.

² G. DAVIES u. D. P. EVANS, J. chem. Soc. [London] **1940**, 339.

³ H. A. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1176 [1939]; **62**, 1136 [1940].

⁴ H. A. SMITH u. H. S. LEVENSON, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1172 [1939]; **62**, 2733 [1940].

⁵ H. S. LEVENSON u. H. A. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1556, 2324 [1940].

⁶ H. A. SMITH u. J. H. STEELE, J. Amer. chem. Soc. **63**, 3466 [1941].

⁷ H. A. SMITH u. R. R. MYERS, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2362 [1942].

⁸ M. S. NEWMAN, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4783 [1950].

⁹ K. L. LOENING, A. B. GARRETT u. M. S. NEWMAN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3929 [1952].

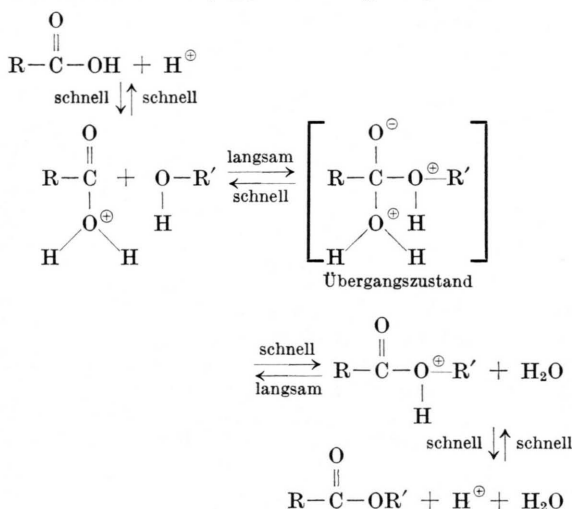
¹⁰ M. S. NEWMAN, Steric Effects in Organic Chemistry, Verlag J. Wiley, New York 1956, S. 205.

¹¹ F. BECKER, Z. Naturforschg. **14 a**, 547 [1959].

¹² F. BECKER, Z. Naturforschg. **15 b**, 251 [1960].

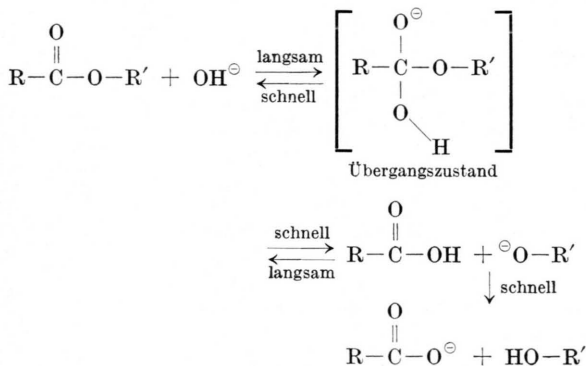
I. Reaktionsmechanismus und Modell für den Übergangszustand

Nach den Untersuchungen von INGOLD und Mitarbeitern¹³⁻¹⁶ verlaufen die bimolekulare, säurekatalysierte Veresterung und ihre Rückreaktion, die bimolekulare, säurekatalysierte Esterhydrolyse, nach folgendem Mechanismus (A_{AC}2 nach Ingold):



Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Veresterung und der Hydrolyse lagert sich das Sauerstoffatom der alkoholischen Hydroxylgruppe bzw. des Wassers als vierter Ligand an das C-Atom der Carboxylgruppe, wobei dieses aus dem trigonalen in den tetraedrischen Bindungszustand übergeht.

Das analoge Reaktionsschema für die bimolekulare basische Esterverseifung (B_{AC}2 nach Ingold) lautet:



Auch hier geht im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das Reaktionszentrum durch Anlagerung des

Hydroxylsauerstoffs in den tetraedrischen Bindungszustand über. Da umfangreichere experimentelle Unterlagen nur für diese beiden Reaktionstypen zur Verfügung stehen, können die weiteren möglichen Reaktionsmechanismen (z. B. O-Alkyl-Spaltung, A_{Al}1 und B_{Al}1, vgl. l. c.¹⁶) unberücksichtigt bleiben.

Zur Ermittlung der sterischen Verteilungsfunktion Q^{st} ^{11,12} müssen für die Säure R-CO-OH bzw. für den Ester R-CO-O-R' als Modelle sterisch äquivalente Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden; entsprechendes gilt für den Übergangszustand. Der Raumbedarf der Carboxylgruppe innerhalb einer aliphatischen Kette ist demjenigen einer Methylengruppe weitgehend ähnlich, so daß mangels genauerer Zahlenunterlagen für die Abstoßungen zwischen CO-Gruppe und -CH₂- bzw. CH₃-Gruppe der gleiche Parameterwert $a = 0,5$ kcal/Mol eingesetzt wird, wie für die Abstoßungen innerhalb reiner Kohlenwasserstoffketten¹¹. Etwaige Fehler als Folge dieser Näherung machen sich praktisch kaum bemerkbar; unterscheiden sich nämlich die Ausgangszustände zweier Vergleichsreaktionen in der Zahl der Abstoßungen zwischen CO und CH₂- bzw. CH₃-Gruppen, so treten in den Übergangszuständen gleichzeitig Unterschiede in der Zahl der sterischen Spannungen auf (s. unten), die für den Wert der relativen Geschwindigkeitskonstanten ausschlaggebend sind. Das Sauerstoffatom der OH-Gruppe der Säure bzw. der OR'-Gruppe der Ester und in den Übergangszuständen kann man im Modell unbedenklich durch eine -CH₂-Gruppe ersetzen. Der durch den veränderten Raumbedarf bedingte Fehler ist jeweils in Ausgangs- und Übergangszustand derselbe und tritt daher in den berechneten Geschwindigkeitskonstanten nicht in Erscheinung.

Die tetraedrische Anordnung der Liganden am Reaktionszentrum im Übergangszustand wird durch die bekannte Struktur der analog gebauten, stabilen Orthocarbonsäureester sehr wahrscheinlich gemacht. Die beiden Sauerstoffliganden (-O[⊖] und -OH bzw. -O[⊖]H₂) haben aber in diesem Zustand eine größere Entfernung vom Reaktionszentrum als der doppelt gebundene Carbonylsauerstoff im Ausgangszustand (Länge der C=O-Bindung im Aceton 1,22 Å), und zwar ist die gelockerte C-O-Bindung des aktivierten Komplexes länger als die stabile C-O-Bindung der Alkohole (1,43 Å im Äthanol). Deshalb übernehmen die beiden Sauerstoffliganden im Übergangszustand die Rolle zweier Seitenzweige der Kohlenstoffkette, deren Raumbedarf allerdings geringer ist als derjenige von zwei Methylgruppen. Es ist daher notwendig, einen besonderen Abstoßungsparameter zwischen den Sauerstoffliganden und den übrigen Kettengliedern einzuführen; versuchsweise wurde hierfür der Betrag 0,5 $a = 0,25$ kcal/Mol eingesetzt.

¹³ J. N. E. DAY u. C. K. INGOLD, Trans. Faraday Soc. **37**, 686 [1941].

¹⁴ S. C. DATTA, J. N. E. DAY u. C. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] **1939**, 838.

¹⁵ E. D. HUGHES, C. K. INGOLD u. S. MASTERMAN, J. chem. Soc. [London] **1939**, 840.

¹⁶ C. K. INGOLD, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca 1953, S. 752-796.

II. Berechnung der relativen Geschwindigkeitskonstanten

Voraussetzung für die Berechnung sterischer Einflüsse auf die Geschwindigkeitskonstante k einer bimolekularen Reaktion vom Typ



(B ist der innerhalb einer Vergleichsserie unverändert bleibende Reaktionspartner) ist die Kenntnis der sterischen Verteilungsfunktion Q^{st} des Ausgangszustandes A und des Übergangszustandes $AB^\ddagger$. Q^{st} ist durch

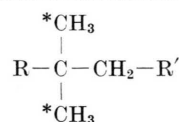
$$Q^{\text{st}} = \sum_i e^{-E_i/RT} = e^{-E^{\text{st}}/RT} \cdot \sum_i e^{-E_i'/RT} = e^{-E^{\text{st}}/RT} \cdot Q^{\text{st}'} \quad (1)$$

gegeben. E_i ist die sterische Energie der i -ten Konformation, E^{st} diejenige der energieärmsten Konformation des Moleküls und $E_i' = E_i - E^{\text{st}}$ (vgl. l. c. ¹¹); die Summation erstreckt sich über sämtliche Konformationen des Moleküls. Vergleicht man die unter denselben Bedingungen ablaufenden Reaktionen zweier homologer Ausgangsverbindungen A_1 und A_2 , welche die Übergangszustände $A_1 B^\ddagger$ bzw. $A_2 B^\ddagger$ bilden, so ergibt sich für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten (vgl. l. c. ¹¹, Gl. (7)):

$$\ln k_2/k_1 = [\Delta E^{\text{st}}(1) - \Delta E^{\text{st}}(2)]/RT + \ln Z \quad (2)$$

$$\text{mit } Z = \frac{Q_{A_2 B^\ddagger}^{\text{st}'} / Q_{A_1 B^\ddagger}^{\text{st}'}}{Q_{A_2}^{\text{st}'} / Q_{A_1}^{\text{st}'}} \quad \text{und} \quad \Delta E^{\text{st}} = E_{AB^\ddagger}^{\text{st}} - E_A^{\text{st}}. \quad (3)$$

Zur Ermittlung der Energien E_i , E^{st} und E_i' der Konformationen wird das auf dem schrittweisen Aufbau der Kohlenstoffkette beruhende Abzählverfahren angewandt, wobei man mit dem jeweiligen viergliedrigen Anfangsstück der Kette beginnt. Aus den im vorigen Abschnitt erörterten Gründen werden für die im Anfangszustand vorliegende Säure $R-\text{COOH}$ bzw. den Ester $R-\text{CO}-\text{OR}'$ die Konformationen der Kohlenwasserstoffe $R-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ bzw. $R-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{R}'$ verwendet. Als Modell für die Übergangszustände werden die Konformationen von Kohlenwasserstoffen des Typs



benützt, wobei jedoch für die Abstoßungen zwischen den mit einem Stern bezeichneten Seitenzweigen und den übrigen Kettengliedern der Parameter $0,5 a = 0,25$ kcal/Mol einzusetzen ist, in allen übrigen Fällen $a = 0,5$ kcal/Mol. Hierdurch erfahren die beim Aufbau der Kette für die beiden ersten Verlängerungsschritte anzuwendenden Zuwachsschemata der Energien der Konformationen bestimmte Änderungen gegenüber den in l. c. ¹¹, Tab. 1 und 3, angegebenen. In Tab. 1 sind einige dieser veränderten Zuwachsschemata wiedergegeben. Die sterische Energie der in der zweiten Spalte bezeichneten Ausgangskonformation ist um den in Tab. 1 angegebenen Zahlenwert (Einheit $a = 0,5$ kcal/

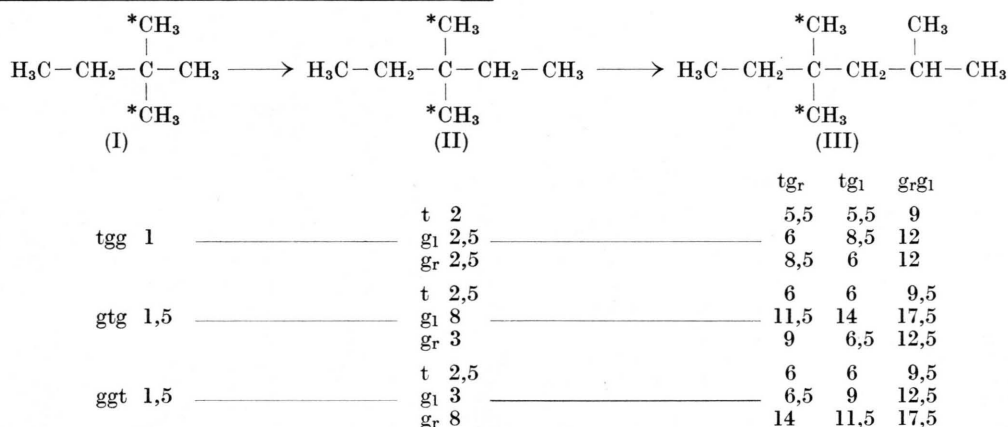
Verlängerungstyp	Ausgangskonformation	Zunahme der sterischen Energie in $a = 0,5$ kcal/Mol								
		Art der Kettenverlängerung								
		einfach			doppelt			dreifach		
		t	g _l	g _r	t _{gr}	tg _l	grg _l	tgg	gtg	ggt
$\begin{array}{c} * \text{C} \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \\ * \text{C} \end{array}$	tgg gtg ggt	(10)			(11)			(12)		
		1	1,5	1,5	2,5	2,5	3	4	4	4
		1	6,5	1,5	2,5	7,5	8	9	9	9
		1	1,5	6,5	7,5	2,5	8	9	9	9
$\begin{array}{c} * \text{C} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ * \text{C} \end{array}$	t g _l g _r	(13)			(14)			(15)		
		0	3,5	3,5	3,5	3,5	7	7	7	7
		0	6	3,5	3,5	6	9,5	9,5	9,5	9,5
		0	3,5	6	6	3,5	9,5	9,5	9,5	9,5
$\begin{array}{c} * \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{CH}-\text{C} \\ \\ * \text{C} \end{array}$	tgr tg _l grg _l	(22)			(23)			(24)		
		1	3,5	4,5	5,5	4,5	8	10	10	10
		1	6	4,5	5,5	7	10,5	11,5	11,5	11,5
		1	3,5	7	8	4,5	10,5	11,5	11,5	11,5
$\begin{array}{c} * \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ * \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	tgg gtg ggt	(25)			(26)			(27)		
		2	4,5	4,5	6,5	6,5	9	11	11	11
		2	7	4,5	6,5	9	11,5	13,5	13,5	13,5
		2	4,5	7	9	6,5	11,5	13,5	13,5	13,5

Tab. 1. Zuwachsschemata für die sterischen Energien der Konformationen bei Verlängerung der Hauptkette mit verändertem Abstoßungsparameter $0,5 a$ an den mit Stern bezeichneten Seitenzweigen. (Die Numerierung der Zuwachsschemata ist die gleiche wie in l. c. ¹¹, Tab. 1.)

Mol) zu erhöhen, wenn der am Tabellenkopf genannte Verlängerungsschritt vorgenommen wird.

Im folgenden soll die Anwendung von Tab. 1 am Beispiel der Ermittlung der Energien der Konformatio-

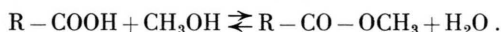
nen des Übergangszustandes für die Bildung bzw. Hydrolyse des Isobuttersäuremethylesters erläutert werden. Der Kettenaufbau erfolgt in 2 Schritten unter Anwendung der Schemata (10) und (14) der Tab. 1:



Für (III): $E^{\text{st}} = 5,5 a$; $Q^{\text{st}'} = 7,207$ (bei 25 °C); $\ln Q^{\text{st}'} = 1,975$.

III. Ergebnisse für die säurekatalysierte Veresterung

Tab. 2 enthält eine Zusammenstellung der Resultate für die Reaktion



Die zum Vergleich gegenübergestellten experimentellen Werte (Tab. 2, Spalte 11) beziehen sich auf die Reaktion der 0,5-*m*. Säure in reinem Methanol nach Zusatz von 0,005-*m*. HCl als Katalysator^{2-4, 9, 10}; wegen des großen Alkoholüberschusses kann die Geschwindigkeit der Rückreaktion vernachlässigt werden.

Die mit wachsendem Raumbedarf des Alkylrestes R der Säure gefundene Erniedrigung der relativen Geschwindigkeitskonstanten (Tab. 2, Spalte 10) hat ihre Ursache in zweierlei Effekten: 1. In einer *Erhöhung der Aktivierungsenergie* infolge verstärkter Abstoßung zwischen R und den beiden Sauerstoffliganden des Reaktionszentrums in allen Konformationen der Übergangszustände, erkenntlich an den positiven ΔE^{st} -Werten (Tab. 2, Spalte 8); 2. in einem durch die Herabsetzung des Bruchteils der energiearmen Konformationen bedingten *sterischen Entropieeffekt*, erkenntlich an den negativen $\Delta \ln Q^{\text{st}'}$ -Werten (Tab. 2, Spalte 9). Die Differenz der Aktivierungsentropien zweier Vergleichsreaktionen

$$\Delta S_{\ddagger}^{\text{st}}(2) - \Delta S_{\ddagger}^{\text{st}}(1) = R \left(\ln Z + T \frac{d \ln Z}{dT} \right) \quad (4)$$

mit $\Delta S_{\ddagger}^{\text{st}} = S_{\text{AB}\ddagger}^{\text{st}} - S_{\text{A}}^{\text{st}}$,

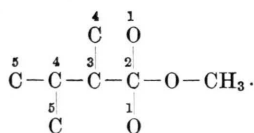
ist nämlich von ΔE^{st} unabhängig. Für die Abnahme von k/k_0 bei Kettenverlängerungen (Tab. 2, Nr. 2 bis 5, 8–9, 12–13, 10 u. 19) ist dieser sterische Entropieeffekt allein verantwortlich; allerdings haben nur die beiden ersten Verlängerungsschritte („ α - und β -Verlängerung“, vgl. l. c.¹¹) einen solchen Einfluß, in größerer Entfernung vom Reaktionszentrum sind sie praktisch unwirksam.

Aus den berechneten Aktivierungsgrößen (Tab. 2, Spalte 8–9) geht ferner hervor, daß die ΔE^{st} -Werte durch Verzweigungen am α - und β -C-Atom erhöht werden, und zwar verursachen β -Verzweigungen die stärkste sterische Hinderung. Verzweigungen in größerem Abstand vom Reaktionszentrum lassen ΔE^{st} unverändert (Tab. 2, Nr. 8–9, 12–13). Bei einfacher Hauptkette von R ohne mehrgliedrige Seitenzweige (Tab. 2, Nr. 1–22) kann man die ΔE^{st} -Werte ohne Anwendung des Aufbauverfahrens errechnen, wobei eine gewisse Analogie zur Newmansen'schen Sechserregel in Erscheinung tritt. Wie in l. c.¹¹ näher ausgeführt wurde, treten zwischen dem 1. und 4. Atom einer aliphatischen Kette in den gauche-Konformationen „einfache Abstoßungen“ auf, zwischen dem 1. und 5. Atom bei doppelt gewinkelter Kette „sterische Spannungen“. Bei Beteiligung der Sauerstoffliganden betragen die Abstoßungsenergien 0,5 *a* bzw. 2,5 *a*. Näher benachbarte und weiter entfernte Atome innerhalb der Kette üben keinen konformationsabhängigen sterischen Einfluß aufeinander aus. Dementsprechend setzen

Nr.	R in RCOOH	Atome „6“	Ausgangs- zustand E^{st} ln Q^{st}		Übergangs- zustand E^{st} ln Q^{st}		Aktivie- rungsgrößen bez. auf CH_3COOH ΔE^{st} Δ ln Q^{st}		Geschwindigkeitskonstanten bezogen auf $\text{CH}_3\text{COOH} = 1$ k/k_0 25° (ber.) k/k_0 20° (exp.)			Korrektur für ster. Rück- wirkung ΔE^{st} k/k_0 (ber.)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
1	Me	0	0a	0,000	1a	0,838	0a	0,000	1,000	1,000	(1,000)	—	—
2	Et	0	0	0,621	2	1,503	1	+ 0,044	0,449	0,909	(0,690)	—	—
3	nPr	3	0	1,130	2	1,582	1	— 0,386	0,292	0,480	(0,340)	—	—
4	nBu	3	0	1,655	2	2,185	1	— 0,308	0,316	0,486	(0,342)	—	—
5	nAm	3	0	2,178	2	2,697	1	— 0,319	0,313	0,498	—	—	—
6	iPr	0	1	0,888	3,5	1,386	1,5	— 0,340	0,201	0,334	(0,196)	—	—
7	iBu	6	1	1,196	5,5	1,975	3,5	— 0,059	0,0491	0,111	(0,0654)	—	—
8	iAm	3	1	1,755	3	2,425	1	— 0,168	0,363	0,510	(0,311)	—	—
9	iHex	3	1	2,273	3	2,768	1	— 0,343	0,305	—	—	—	—
10	tBu	0	2	0,000	5	0,019	2	— 0,819	0,0815	0,0318	(0,0327)	—	—
11	neoPe	9	2	0,013	9	0,946	6	+ 0,095	0,0069	0,0185	—	—	—
12	neoHex	3	2	0,630	4	1,504	1	+ 0,036	0,446	0,464	—	—	—
13	neoHep	3	2	1,140	4	1,594	1	— 0,384	0,293	—	—	—	—
14	MeEtCH—CH ₂	6	2	1,862	6,5	2,637	3,5	— 0,063	0,0490	0,105	—	—	—
15	MeEtCH	3	2	1,555	4,5	1,501	1,5	— 0,892	0,116	0,092	(0,048)	—	—
16	MeiPrCH	6	3	1,010	8	1,412	4	— 0,436	0,0220	—	(0,0138)	1a	0,0095
17	MetBuCH	9	5	0,021	12,5	0,666	6,5	— 0,193	34,0 · 10 ⁻⁴	4,95 · 10 ⁻⁴	—	2,5	4,10 · 10 ⁻⁴
18	MeneoPeCH	3	9	1,358	11,5	1,461	1,5	— 0,735	0,135	0,0143	—	2,5	0,0164
19	Me ₂ EtC	3	4	1,950	7	1,276	2	— 1,512	0,0408	—	—	—	—
20	Me ₂ iPrC	6	6	1,621	11,5	1,499	4,3	— 0,960	0,0086	—	—	1,5	0,00242
21	Me ₂ tBuC	9	8	0,029	16	0,236	7	— 0,631	14,0 · 10 ⁻⁴	1,29 · 10 ⁻⁴ (40°)	—	3	1,15 · 10 ⁻⁴
22	Me ₂ neoPeC	3	16	1,950	19	1,276	2	— 1,512	0,0408	0,00241	—	4	0,00139
23	Et ₂ CH	6	3	1,791	8	2,178	4	— 0,451	0,0218	0,0080	(0,0039)	1	0,0094
24	nPr ₂ CH	6	3	2,379	8	2,807	4	— 0,410	0,0227	0,0068	—	1	0,0098
25	EtiPrCH	9	5	1,450	12	1,653	6	— 0,635	33,5 · 10 ⁻⁴	4,77 · 10 ⁻⁴	—	2,5	4,05 · 10 ⁻⁴
26	EttBuCH	12	11	1,357	18,5	1,799	6,5	— 0,396	28,0 · 10 ⁻⁴	ca. 10 ⁻⁴	—	3	2,21 · 10 ⁻⁴
27	iPr ₂ CH	12	11	2,182	18	2,260	6	— 0,760	29,6 · 10 ⁻⁴	ca. 10 ⁻⁴	—	3	2,23 · 10 ⁻⁴
28	iPrtBuCH	15	17	1,316	24,5	1,453	6,5	— 0,701	21,1 · 10 ⁻⁴	—	—	3,5	1,07 · 10 ⁻⁴
29	tBu ₂ CH	18	24	0,724	34	1,227	9	— 0,335	3,6 · 10 ⁻⁴	—	—	5	0,05 · 10 ⁻⁴
30	MeEt ₂ C	6	6	2,418	11,5	2,250	4,5	— 1,006	0,0082	—	—	1,5	0,0023
31	MeEtiPrC	9	8	1,450	16	1,735	7	— 0,553	15,7 · 10 ⁻⁴	—	—	3	1,24 · 10 ⁻⁴
32	MeEttBuC	12	15	1,618	23	1,496	7	— 0,960	10,3 · 10 ⁻⁴	—	—	4	0,35 · 10 ⁻⁴
33	MeneoPetBuC	12	27	1,618	35	1,496	7	— 0,960	10,3 · 10 ⁻⁴	—	—	4	0,35 · 10 ⁻⁴
34	Et ₃ C	9	8	1,174	16	1,479	7	— 0,533	16,0 · 10 ⁻⁴	—	—	3	1,26 · 10 ⁻⁴

Tab. 2. Bimolekulare säurekatalysierte Veresterung aliphatischer Carbonsäuren in Methanol. Einfluß des Raumbedarfs des Alkylrestes R der Säure auf die relativen Geschwindigkeitskonstanten bei 25°. Experimentelle Werte nach l. c. ^{9,10,2,3,4} (0,5-*m*. RCOOH und 0,005-*m*. HCl in reinem CH₃OH bei 20°); Werte in Klammern für die Veresterung in Äthanol bei 25° nach l. c. ²⁰.

sich die ΔE^{st} -Werte additiv aus Beiträgen der 4. und 5. C-Atome zusammen, wenn man die Zählung bei den Sauerstoffliganden des Übergangszustandes beginnt:



Das erste C-Atom mit der Ziffer 4 liefert zu ΔE^{st} den Beitrag 1 *a*, das zweite und dritte je 0,5 *a*; von den C-Atomen mit der Ziffer 5 trägt das erste 0 *a*, das zweite und dritte je 2,5 *a* zu ΔE^{st} bei. Die Newman'sche Sechserregel berücksichtigt dem-

gegenüber nur die C-Atome mit der Ziffer 5, von denen jedes drei Liganden mit der Ziffer 6 trägt.

Enthält die Kohlenstoffkette von R zwei- und mehrgliedrige Seitenzweige (Tab. 2, Nr. 23–34), so ist der Beitrag der C₅-Atome zu ΔE^{st} nicht mehr additiv, da in der energieärmsten Konformation des Übergangszustandes nicht alle Zweige von R gleichzeitig mit den Sauerstoffliganden interferieren. In diesen Fällen ist auch zur Bestimmung von ΔE^{st} die Ermittlung der Energien aller Konformationen durch schrittweisen Aufbau der Kohlenstoffkette unter Anwendung 27- oder 81-gliedriger Zuwachsschemata, ähnlich den in l. c. ¹¹, Tab. 3 angegebenen, erforderlich.

Ein Vergleich zwischen den berechneten und experimentellen Geschwindigkeitskonstanten (Tab. 2, Spalten 10 und 11) läßt erkennen, daß die Strukturabhängigkeit von k/k_0 durch Anwendung der sterischen Verteilungsfunktion erheblich besser wiedergegeben wird als durch die Newman'sche Sechserregel (Tab. 2, Spalte 3). Aus den bei stärker verzweigten Verbindungen noch vorhandenen Abweichungen (Tab. 2, Nr. 17–34) geht aber hervor, daß die sterischen Effekte von der Rechnung in der bisherigen Form noch nicht in vollem Umfang erfaßt werden. Tatsächlich läßt sich eine erheblich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment erzielen, wenn man die bei mehrfach verzweigten Verbindungen vorhandene Möglichkeit einer gegenseitigen Beeinflussung der intramolekularen Abstoßungen berücksichtigt.

Eine Konformation mit „sterischer Spannung“ liegt vor, wenn sich bei Einhaltung der normalen Valenzwinkel und Atomabstände die Wirkungssphären verschiedener Molekülteile überschneiden würden. Die in solchen Fällen auftretenden Abstoßungskräfte bewirken eine Deformation der Valenzwinkel und eine Veränderung der Atomabstände; in der tatsächlich eingenommenen Konformation halten sich Abstoßungs- und Rückstellkräfte derart das Gleichgewicht, daß die potentielle Energie ein Minimum wird, welches jedoch um einige kcal/Mol höher liegt als bei Fehlen der sterischen Spannung zu erwarten wäre.

In Abb. 1 wird durch Vergleich von 2.2.3.3-Tetramethylpentan (I) mit 2.2.3.3.4-Pentamethylpentan (II) (Formelbilder nach NEWMAN¹⁷) gezeigt, daß die durch die sterische Spannung (1) in II verursachte Vergrößerung des Valenzwinkels $C_2C_3C_4$ infolge der Abstoßungen (2) und (3) zwischen den gauche-ständigen Methylgruppen an C_3 und C_4 erschwert wird, so daß sich die Abstoßungskräfte gegenseitig verstärken. In der Verbindung I haben die Abstoßungen (2) und (3) wegen des Fehlens einer valenzwinkelvergrößernden sterischen Spannung ihren normalen Wert ($1 a$). Will man diesem Effekt Rechnung tragen, so müssen in II die Energieparameter der sterischen Spannung und zweier einfacher Abstoßungen erhöht werden. Für die einzusetzenden Zahlenwerte gibt es z. Zt. keinen anderen Anhaltspunkt als den Vergleich mit dem Experiment; wenn aber bei systematischer Anwendung dieses Verfahrens unter Benützung stets derselben Parameter-Erhöhungen bei einer größeren Zahl von Verbin-

dungen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt werden kann, so erhält die Vorstellung von der „sterischen Rückwirkung“ hierdurch eine wichtige Stütze.

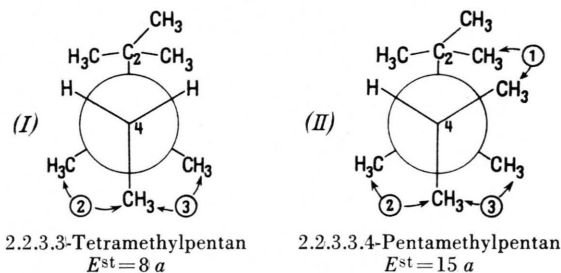


Abb. 1. Aufsicht auf die Bindung C_4-C_3 .

Die erforderlichen Erhöhungen der E^{st} -Werte der Übergangszustände wurden durch Vergleich mit analog gebauten spannungsfreien Verbindungen von gleicher Hauptkettenlänge (Tab. 3, Nr. 15, 19 und 12) bestimmt. In Tab. 3 sind die für die Rückwirkung verantwortlichen Spannungen und die hiervon betroffenen einfachen Abstoßungen durch Kursivdruck hervorgehoben; alle übrigen intramolekularen Abstoßungen sind an der Rückwirkung unbeteiligt. Die Energieparameter der die Rückwirkung erzeugenden sterischen Spannungen wurden um 20% (d. h. von $2,5 a$ auf $3 a$ bei Nr. 16–17, 19–21 und 23–34 bzw. von $5 a$ auf $6 a$ bei Nr. 18 und 22) erhöht, diejenigen der einfachen Abstoßungen um 50% (d. h. von $1 a$ auf $1,5 a$). Eine Ausnahme bilden Nr. 18 und 22, da hier die erzeugende Spannung innerhalb von R liegt und von der Rückwirkung die einfachen Abstoßungen zwischen den Sauerstoffliganden und den α -ständigen Methylgruppen betroffen werden. Hier wurde für letztere der Energieparameter von $0,5 a$ auf $1 a$ erhöht. Die so errechneten Erhöhungen von E^{st} bzw. ΔE^{st} sind in Tab. 3, Spalte 7, und in Tab. 2, Spalte 12, angegeben. Auf eine Korrektur von $Q^{st'}$ wurde verzichtet, da der Einfluß der Aktivierungsentropien neben den relativ hohen ΔE^{st} -Werten unerheblich ist und nur geringfügige Änderungen zu erwarten sind.

Die unter Berücksichtigung der sterischen Rückwirkung errechneten relativen Geschwindigkeitskonstanten (Tab. 2, Spalte 13) stimmen fast durchweg befriedigend mit dem Experiment überein, so daß die Methode nunmehr auch den Einfluß mehrfacher und mehrgliedriger Verzweigungen aliphatischer Reste richtig wiedergibt.

¹⁷ M. S. NEWMAN, Rec. Chem. Progr. Kresge-Hooker Sci. Lib. 13, 111 [1952]; J. chem. Educat. 32, 344 [1955].

Nr. (wie Tab. 2)	R in R—COOH	Zahl der in E^{st} enthaltenen Abstoßungen				Erhöhung von E^{st} in $a = 0,5$ kcal/Mol
		einfach $C \leftrightarrow C$	gespannt $C \leftrightarrow C$	einfach $C \leftrightarrow O^*$	gespannt $C \leftrightarrow O^*$	
15	MeEtCH	2	—	5	—	—
16	MeiPrCH	2 + 1	—	5	1	1
17	MetBuCH	2 + 3	—	5	2	2,5
23	Et ₂ CH	2 + 1	—	5	1	1
24	nPr ₂ CH	2 + 1	—	5	1	1
25	EtiPrCH	2 + 3	—	4	2	2,5
26	EttBuCH	2 + 4	1	5	2	3
27	iPr ₂ CH	2 + 4	1	4	2	3
28	iPrtBuCH	2 + 5	2	5	2	3,5
29	tBu ₂ CH	2 + 7	3	5	3	5
19	Me ₂ EtC	4	—	6	—	—
20	Me ₂ iPrC	4 + 2	—	6	1	1,5
21	Me ₂ tBuC	4 + 4	—	6	2	3
30	MeEt ₂ C	4 + 2	—	6	1	1,5
31	MeEtiPrC	4 + 4	—	6	2	3
32	MeEttBuC	4 + 6	1	6	2	4
33	MeneoPetBuC	6 + 6	3	6	2	4
34	Et ₃ C	4 + 4	—	6	2	3
12	neoHex	2	—	2 + 2	—	—
18	MeneoPeCH	4	1	2 + 3	—	2,5
22	Me ₂ neoPeC	6	2	2 + 4	—	4

Tab. 3. Erhöhung der E^{st} -Werte der Übergangszustände infolge der Rückwirkung sterischer Spannungen auf benachbarte einfache Abstoßungen. Die verantwortlichen sterischen Spannungen und die betroffenen einfachen Abstoßungen sind *kursiv* gedruckt.

In diesem Zusammenhang ist auch eine Diskussion der nicht in die Rechnung einbezogenen strukturellen Effekte erforderlich. Hier ist zunächst der von der Polarisierbarkeit des Restes R abhängige und durch die unterschiedliche Polarität von Ausgangs- und Übergangszustand bedingte *induktive Effekt* zu nennen. Als ein Maß hierfür kann der Einfluß der Struktur von R auf die Dissoziationskonstante der Säure angesehen werden. So haben z. B. Essigsäure und Diäthylessigsäure fast dieselben K_a -Werte ($1,77 \cdot 10^{-5}$ bzw. $1,76 \cdot 10^{-5}$ bei 25 °C in H₂O), während sich ihre Veresterungsgeschwindigkeiten um mehr als 2 Zehnerpotenzen unterscheiden. Erst bei sehr stark verzweigten aliphatischen Säuren nehmen die Dissoziationskonstanten ab²⁴, jedoch ist auch hierfür ein sterischer Effekt verantwortlich, der in einer Hinderung der Solvation des Carboxylat-Anions besteht. Induktive Einflüsse dürften daher nur eine vernachlässigbare Rolle spielen, wenn man Essigsäure als Anfangsglied der Vergleichsserie wählt; Entsprechendes gilt auch für mesomere Effekte.

Weiterhin läßt sich zeigen, daß die gleichfalls vernachlässigten „ponderalen Effekte“ nach INGOLD¹⁸ nur von untergeordneter Bedeutung sind. Eine Abschätzung des Einflusses von Substitutionen in größerem Abstand vom Reaktionszentrum auf den Rotationsanteil der Verteilungsfunktionen (vgl. l. c.¹⁹) wurde durch Vergleich der Veresterungsreaktionen von Essigsäure und Trimethylessigsäure vorgenommen. Wegen des verschieden großen Abstandes des Molekülschwerpunktes vom Reaktionszentrum ergeben sich in beiden Fällen unterschiedliche Quotienten der Verteilungsfunktionen für die äußere Rotation von Übergangs- und Ausgangszustand, jedoch ändert sich hierdurch k/k_0 nur um den Faktor 1,09. Die durch Vernachlässigung der ponderalen Effekte bedingten Fehler der berechneten k/k_0 -Werte dürften daher kleiner als 10–20% sein.

Schließlich ist noch der *Einfluß des Lösungsmittels* in Betracht zu ziehen, der sich nicht nur in den absoluten, sondern auch in den relativen Geschwindigkeitskonstanten bemerkbar macht. Dies geht aus einem Vergleich der Veresterungs-Geschwindigkeiten

²⁴ G. S. HAMMOND u. D. H. HOGLE, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3384 [1955].

¹⁸ P. B. D. DE LA MARE, L. FOWDEN, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD u. J. D. H. MACKIE, J. chem. Soc. [London] **1955**, 3200.

¹⁹ E. BAUER u. M. MAGAT, J. Chim. physique **47**, 922 [1950].

in Methanol und in Äthanol (Tab. 2, Spalte 11) hervor. Während die Rechnung für die Veresterung in beiden Lösungsmitteln praktisch dieselben k/k_0 -Werte liefert, läßt das Experiment eine etwas stärkere Abnahme in Äthanol mit wachsender Verzweigung von R erkennen. Es handelt sich hierbei um einen „sterischen Lösungsmittelleffekt“, dessen Ursache in einer sterischen Hinderung der Solvation des Reaktionszentrums zu suchen ist. Je größer der Raumbedarf des Lösungsmittels ist, um so mehr wird die Solvation durch Verzweigungen von R gestört. Quantitative Aussagen hierüber lassen sich vorläufig nicht machen, da vergleichende Untersuchungen über die Veresterung in Isobutyl- oder Neopentylalkohol fehlen. Teilweise wird die sterische Hinderung der Solvation des Reaktionszentrums durch die sterische Verteilungsfunktion erfaßt, da die gleichen Abstoßungskräfte die Annäherung des Reaktionspartners wie auch des Lösungsmittels erschweren. Aus diesem Grunde ist es möglich, den sterischen Lösungsmittelleffekt näherungsweise durch eine Vergrößerung des Abstoßungsparameters zu berücksichtigen.

IV. Ergebnisse für Esterhydrolyse und Ester-verseifung

Säurekatalysierte Veresterung und Esterhydrolyse haben im geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt den gleichen Übergangszustand. Auch für die alkalische Esterverseifung kann dasselbe Modell des Übergangszustandes verwandt werden, da die beiden fehlenden H-Atome sterisch wenig wirksam sind. Zum Vergleich mit dem Experiment liegen Messungen an den Äthylestern einer größeren Zahl von aliphatischen Carbonsäuren vor^{1, 2, 5, 6}. Die mit den gleichen Abstoßungsparametern wie bisher durchgeführten Rechnungen liefern für Methyl- und Äthylester praktisch dasselbe Resultat; die ΔE^{st} -Werte sind in beiden Fällen identisch, die $\Delta \ln Q^{\text{st}}$ -Werte für die Äthylester ein wenig kleiner. In der Mehrzahl der Fälle wurden daher die Rechnungen nur mit dem Modell für die Methylester durchgeführt (Tab. 4, Spalten 3–9); lediglich die in Klammern gesetzten k/k_0 -Werte (Tab. 4, Spalte 9) sind mit dem Modell des Äthylesters berechnet.

Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ist ähnlich gut wie im Falle der Ver-

Nr.	R in R—COOC ₂ H ₅	Ausgangszustand		Übergangszustand		Aktivierungs- größen, bez. auf CH ₃ COOC ₂ H ₅ $\Delta E^{\text{st}} \Delta \ln Q^{\text{st}}$	Geschwindigkeitskonstanten bezogen auf CH ₃ COOC ₂ H ₅ = 1 k/k_0 bei 25° C		
		$E^{\text{st}} \ln Q^{\text{st}}$		$E^{\text{st}} \ln Q^{\text{st}}$			berechnet	Hydro- lyse exp.	Ver- seifung exp.
1	Me	0 0,621		1 0,838		0 0,000	1,000 (1,000)	1,000	1,000
2	Et	0 1,130		2 1,503		1 + 0,156	0,503 (0,497)	0,828	0,525
3	nPr	0 1,655		2 1,582		1 — 0,290	0,322 (0,318)	0,409	0,265
4	nBu	0 2,178		2 2,185		1 — 0,210	0,348 —	0,401	0,278
5	nAm	0 2,701		2 2,697		1 — 0,221	0,345 —	0,396	0,300
6	iPr	1 1,196		3,5 1,386		1,5 — 0,027	0,274 (0,264)	0,297	0,116
7	iBu	1 1,755		5,5 1,975		3,5 + 0,003	0,0523 (0,0520)	0,128	0,0616
8	iAm	1 2,273		3 2,425		1 — 0,065	0,403 —	0,369	—
9	iHex	1 2,797		3 2,768		1 — 0,246	0,336 —	—	—
10	tBu	2 0,013		5 0,019		2 — 0,211	0,150 (0,138)	0,0288	0,0041
11	neoPe	2 0,630		9 0,946		6 + 0,099	0,0070 (0,0070)	—	—
12	neoHex	2 1,140		4 1,504		1 + 0,147	0,498 —	—	—
13	neoHep	2 1,665		4 1,594		1 — 0,288	0,322 —	—	—
14	MeEtCH—CH ₂	2 2,421		6,5 2,637		3,5 — 0,001	0,0521 —	0,089	0,0595
15	MeEtCH	2 1,862		4,5 1,501		1,5 — 0,578	0,158 —	—	0,0445
16	MeiPrCH	3 1,325		8 1,412		4 — 0,130	0,0300 —	—	—
17	Et ₂ CH	3 2,074		8 2,178		4 — 0,113	0,0305 —	0,0263	0,00223

neoHex = (CH₃)₃C—CH₂—CH₂— iHex = (CH₃)₂CH—CH₂—CH₂—CH₂—

Tab. 4. Bimolekulare säurekatalysierte Hydrolyse und alkalische Verseifung der Äthylester aliphatischer Carbonsäuren. Einfluß des Raumbedarfs des Alkylrestes R der Säure auf die relativen Geschwindigkeitskonstanten bei 25°. Experimentelle Werte nach l. c.² ($c=0,05$ Mol/l für Ester und HCl) und l. c.⁶ ($c=0,1$ Mol/l für Ester und HCl) bzw. nach l. c.¹ und l. c.⁵ ($c=0,05$ Mol/l für Ester und NaOH) in 70-proz., wäßrigem Aceton bzw. in 85-proz., wäßrigem Äthanol bei 25°.

esterung. Wie die Rechnung erkennen läßt, sind auch hier nur die beiden ersten Kettenverlängerungsschritte (Tab. 4, Nr. 2–4) sterisch wirksam, und zwar durch Beeinflussung von $\Delta \ln Q^{\text{st}}$. Kettenverzweigungen haben nur am α - und β -C-Atom zur Carboxylgruppe eine Erhöhung von ΔE^{st} zur Folge, während sie in größerem Abstand vom Reaktionszentrum unwirksam sind (Tab. 4, Nr. 6–9 und 10–13), in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Wegen der sehr ähnlichen Struktur der Übergangszustände für säurekatalysierte Hydrolyse und alkalische Verseifung kann die beobachtete stärkere Abnahme der relativen Geschwindigkeitskonstanten mit wachsendem Raumbedarf von R bei der letzteren Reaktion nur auf Unterschiede in der Solvation zurückgeführt werden. Offenbar können die Wassermoleküle wegen des Fehlens der H-Atome im Übergangszustand der alkalischen Verseifung näher an das Reaktionszentrum heran, so daß hier die Solvation und damit auch die sterische Hinderung der Solvation eine größere Rolle spielen. Es ist daher möglich, diesem Effekt in gewissem Umfang durch Vergrößerung des Abstoßungsparameters zwischen Alkylgruppen und Sauerstoffliganden Rechnung zu tragen.

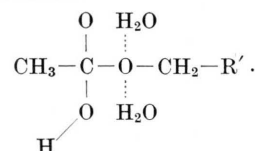
Die bisherigen Betrachtungen beschränkten sich auf den Einfluß von Variationen der Carbonsäurestruktur. Im Falle der alkalischen Verseifung von Alkylacetaten liegen auch experimentelle Untersuchungen über den sterischen Einfluß von Kettenverzweigungen der alkoholischen Komponente bei gleichbleibendem Säurerest vor^{21–23} (Tab. 5, Spalte 10). Hier liegen die Verhältnisse aus zweierlei Gründen etwas weniger einfach.

Zunächst unterscheiden sich primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole in der Basizität ihrer Alkoxyd-Anionen, so daß ein unmittelbarer Vergleich der Verseifungs-Geschwindigkeiten wegen der sich überlagernden induktiven Effekte keinen Rückschluß auf die sterischen Einflüsse erlaubt. Außerdem muß bei tertiären Alkoholen mit der Möglichkeit eines anderen Reaktionsmechanismus (O-Alkyl-Spaltung, B_{Al} nach Ingold) gerechnet werden. Deshalb sollen sich die vorliegenden Untersuchungen auf primäre Alkylacetate beschränken, wobei Essigsäureäthylester als Anfangsglied der Vergleichsserie gewählt wird. Unter diesen Bedingungen kann die be-

obachtete Strukturabhängigkeit der Verseifungs-Geschwindigkeit hauptsächlich auf sterische Effekte zurückgeführt werden.

Die zweite Schwierigkeit besteht in dem Vorhandensein eines Sauerstoffatoms als Kettenglied zwischen dem Reaktionszentrum und dem Alkylrest $-\text{CH}_2\text{R}'$ der alkoholischen Komponente. Solange man nur Variationen der Säurestruktur betrachtet, spielen Fehler in der Berücksichtigung des Raumbedarfs dieses Sauerstoffatoms bei der Aufstellung der sterischen Verteilungsfunktion keine Rolle, so daß man es unbedenklich durch eine CH_2 -Gruppe ersetzen konnte. Ein solches Vorgehen führt jedoch im vorliegenden Fall zu keinem brauchbaren Ergebnis, denn man erhält für alle primären Alkylacetate $\Delta E^{\text{st}} = 0$ und schwach positive $\Delta \ln Q^{\text{st}}$ -Werte. Dies steht aber im Widerspruch zu den Messungen, die einen deutlichen sterischen Einfluß der Verzweigungen am β -C-Atom des Alkoholrestes auf die Verseifungs-Geschwindigkeit erkennen lassen (Tab. 5, Nr. 4, 5 und 8–19), der allerdings geringer ist als bei β -Verzweigungen des Säurerestes.

Da der Alkoxyd-Sauerstoff im Verlauf der Reaktion Träger einer negativen Ladung wird, kann bereits im Übergangszustand mit einer starken Hydratisierung dieses Atoms gerechnet werden; ein geeignetes Modell ist daher:



Da der Abstand der Verzweigungen von R' von den Sauerstoffliganden zu groß ist, muß der sterische Effekt in einer Erschwerung der Hydratation des Alkoxyd-Sauerstoffs gesucht werden. Die Rechnungen wurden daher mit einem Modell durchgeführt, welches zwei Wasserliganden am Alkoxyd-Sauerstoff trägt, unter Verwendung des Abstoßungsparameters $0.2 a = 0.1 \text{ kcal/Mol}$ zwischen H_2O und CH_2 - bzw. CH_3 -Gruppen. Zur Vereinfachung der Rechnung wurde außerdem die Gruppierung $\text{CH}_3\text{CO}-$ im

Ausgangszustand und $\text{CH}_3 - \text{C} -$ im Übergangszustand durch $\text{CH}_3 -$ ersetzt, was auf die errechnete

²⁰ B. V. BHIDE u. J. J. SUDBOROUGH, J. Indian Inst. Sci. **8 A**, 89 [1925]; M. S. NEWMAN, l. c. ¹⁰, S. 209.

²¹ M. S. NEWMAN, l. c. ¹⁰, S. 220.

²² L. SMITH u. H. OLSSON, Z. physik. Chem. **102**, 26 [1922]; **118**, 99 [1925].

²³ H. OLSSON, Z. physik. Chem. **125**, 243 [1927].

Nr.	R' in CH ₃ COOCH ₂ R'	Ausgangs- zustand		Übergangs- zustand		Aktivierungs- größen, bez. a. CH ₃ COOC ₂ H ₅ $\Delta E^{\text{st}} \Delta \ln Q^{\text{st}'}$	relative Geschwin- digkeitskonstanten		Korrektur für ster. Rückwirkg.	
		E^{st}	$\ln Q^{\text{st}'}$	E^{st}	$\ln Q^{\text{st}'}$		$\frac{k}{k^{\circ}} 25^{\circ}$ ber.	$\frac{k}{k_0} 20^{\circ}$ exp.	ΔE^{st}	$\frac{k}{k^{\circ}} 25^{\circ}$ ber.
1	Me	0a	0,621	0,4a	0,702	0a	0,000	1,000	—	—
2	Et	0	1,130	0,4	0,949	0	— 0,262	0,769	—	—
3	nPr	0	1,655	0,4	1,501	0	— 0,235	0,791	—	—
4	iPr	1	1,196	2,4	1,177	1	— 0,100	0,389	—	—
5	iBu	1	1,755	1,4	1,701	0	— 0,135	0,874	—	—
6	tBu	2	0,013	4,4	0,035	2	— 0,059	0,174	—	—
7	neoPe	2	0,630	2,4	0,707	0	— 0,004	0,996	—	—
8	CHMeEt	2	1,862	3,4	1,839	1	— 0,104	0,388	0,294*	0,4a
9	CHMeiPr	3	1,325	4,4	1,314	1	— 0,092	0,392	0,217*	0,4
10	CHMetBu	5	0,381	6,4	0,440	1	— 0,022	0,421	—	0,6
11	CHEt ₂	3	2,074	4,4	2,043	1	— 0,112	0,384	0,149*	0,6
12	CHEt ₂ iPr	5	1,738	6,4	1,630	1	— 0,189	0,354	0,143*	0,8
13	CHEt ₂ tBu	11	1,686	12,4	1,588	1	— 0,179	0,359	0,0375*	1,8
14	CHiPr ₂	11	2,480	12,4	2,444	1	— 0,117	0,382	0,056*	2,0
15	CMe ₂ Et	4	1,963	6,4	1,984	2	— 0,060	0,174	0,132*	0,8
16	CMe ₂ iPr	6	1,634	8,4	1,655	2	— 0,060	0,174	—	1,0
17	CMe ₂ tBu	8	0,041	10,4	0,063	2	— 0,059	0,174	—	1,2
18	CMeEt ₂	6	2,430	8,4	2,452	2	— 0,059	0,174	0,075*	1,2
19	CEt ₃	8	1,187	10,4	1,208	2	— 0,060	0,174	0,031*	1,6

Tab. 5. Alkalische Verseifung von primären Alkylacetaten. Einfluß von Verzweigungen des Alkoholrestes auf die relativen Geschwindigkeitskonstanten, bezogen auf CH₃COOC₂H₅=1. Experimentelle Werte bei 20° in H₂O nach l. c.²² und l. c.²³ bzw. in 70-proz., wäßrigem Dioxan nach l. c.²¹. $c_{\text{NaOH}}=0,01 \text{ Mol/l}$, $c_{\text{Ester}}=0,004-0,009 \text{ Mol/l}$. Da die Reaktionen in Wasser ca. 3-mal so schnell verlaufen, wurden die in Dioxan-Wasser gemessenen Werte (*) vor dem Einsetzen in die Tab. mit 3 multipliziert (vgl. l. c.²¹).

ten Aktivierungsgrößen (Tab. 5, Spalte 7 und 8) praktisch keinen Einfluß hat. Auf diese Weise ergibt sich für jede β -Verzweigung des Alkohols ein Beitrag von $1a$ zu ΔE^{st} , entsprechend je einer „sterischen Spannung“ von $5 \cdot 0,2a$ zwischen H₂O und Alkylrest. Ein Vergleich zwischen den berechneten und experimentellen Geschwindigkeitskonstanten (Tab. 5, Spalten 9 und 10) zeigt, daß von dem verwendeten Modell der Einfluß der Verzweigungen des Alkylrestes nur unvollkommen erfaßt wird. Man muß auch hier eine Rückwirkung der in ΔE^{st} zum Ausdruck kommenden sterischen Spannungen auf benachbarte einfache Abstoßungen innerhalb von R' in Betracht ziehen. Die Abzählung der hiervon betroffenen einfachen Abstoßungen geschieht durch Vergleich mit analog gebauten spannungsfreien Verbindungen, in ähnlicher Weise wie in Tab. 3. Der Energieparameter der die Rückwirkung erzeugenden sterischen Spannungen (Tab. 5, Spalte 7) wurde von $5 \cdot 0,2a$ auf $6 \cdot 0,2a$ erhöht, derjenige der betroffenen einfachen Abstoßungen von $1a$ auf $1,2a$. Auf diese Weise ergeben sich die in Tab. 5, Spalte 11, aufgeführten Zusatzbeträge zu ΔE^{st} . Die hiermit

berechneten relativen Geschwindigkeitskonstanten (Tab. 5, Spalte 12) geben die experimentellen Befunde im wesentlichen richtig wieder, was als Rechtfertigung für die Annahme angesehen werden kann, daß der sterische Effekt in einer Hinderung der Solvatisierung des Alkoxyd-Sauerstoffs besteht.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen. Durch Anwendung der sterischen Verteilungsfunktion auf das Problem der Bildung und Hydrolyse aliphatischer Carbonsäureester gelingt es, den Einfluß von Kettenverlängerungen und von Kettenverzweigungen der Alkylreste an den zum Reaktionszentrum α - bzw. β -ständigen C-Atomen auf die Reaktionsgeschwindigkeit richtig wiederzugeben. Bei Vorhandensein mehrfacher Verzweigungen muß außerdem die Möglichkeit einer gegenseitigen Verstärkung der intramolekularen Abstoßungen berücksichtigt werden. Die sterische Hinderung der Solvation spielt bei Reaktionen in Lösung eine wichtige Rolle und kann, wie im Falle der Verseifung primärer Alkylacetate, maßgebend für den beobachteten strukturellen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit sein.