

20. Edv. Hjelt: Ueber die Verseifung der alkylsubstituirten Malonsäureester.

(Eingegangen am 30. December.)

Jedem, der mit substituirten Malonsäureestern gearbeitet hat, ist es wohl aufgefallen, dass die verschiedenen Ester sich mit ungleicher Leichtigkeit verseifen lassen. Um der Sache näher zu treten und namentlich um zu erfahren, welchen Einfluss die substituierenden Alkyle hierbei ausüben, habe ich vergleichende Bestimmungen der Geschwindigkeit dieser Reaction durch einen meiner Schüler, Herrn Stud. Hohenthal, ausführen lassen.

Da Wasserlösungen nicht in Betracht kommen konnten und auch verdünnte alkoholische Lösungen sich nicht als geeignet erwiesen, wurden die Bestimmungen in starkem Alkohol (96 pCt.) als Lösungsmittel ausgeführt. Die abgewogene Menge des Esters wurde mit der äquivalenten Menge $\frac{1}{10}$ norm. alkoholischem Natron versetzt und die Quantitäten so berechnet, dass die Lösungen $\frac{1}{20}$ Molekulargewicht des Esters im Liter enthielten. Als Reactionstemperatur habe ich 16° gewählt. Das rückständige Alkali wurde nach bestimmten Zeiten durch Titration mit $\frac{1}{50}$ norm. Salzsäure bestimmt.

Vorläufig sind folgende Ester untersucht: Malonsäureester, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Allyl- und Benzylmalonsäureester, sowie Dimethyl-, Diäthyl-, Diallyl- und Allylisopropylmalonsäureester. Ich führe hier für jeden Ester eine der erhaltenen Zahlenreihen an. Die Zahlen drücken die in den angeführten Zeiten umgesetzten Mengen der Ester in Procenten aus.

Temp. 16° .

Zeit in Minuten	Malonsäure- diäthylester	Aethylmalon- säureester	Propylmalon- säureester	<i>i</i> -Propylmalon- säureester	<i>i</i> -Butylmalon- säureester	Allylmalon- säureester	Benzylmalon- säureester	Dimethylmalon- säureester	Diäthylmalon- säureester,	Diallylmalon- säureester	Allyl- <i>i</i> -propyl- malonsäure- ester
5	26.0	25.2	23.0	17.8	27.2	25.8	17.0	5.4	7.4	7.6	8.4
10	34.0	31.8	29.2	19.4	35.8	34.6	21.4	7.2	10.4	8.6	12.0 (15 Min.)
20	42.0	38.2	36.6	22.0	41.4	44.4	29.8	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	—	—	10.8	14.2	9.8	18.2
40	50.2	45.6	47.6	26.8	49.6	52.2	43.8	—	—	—	—
80	56.2	53.0	55.8	34.0	57.6	59.4	—	—	—	—	—
90	—	—	—	—	—	—	—	16.6	16.2	10.6	25.8
160	61.4	62.2	60.4	46.0	65.0	63.6	49.8	—	—	—	—
270	—	—	—	—	—	—	—	22.2	17.6	11.6	27.6
320	68.4	69.8	66.6	51.2	70.6	—	52.0	—	—	18.6 (1260 Min.)	—

Aus den Versuchen geht hervor, dass die monoalkylsubstituirten Ester überhaupt ebenso leicht wie Malonsäureester selbst verseift werden. Nur Isopropyl und Benzyl üben eine merkbare Depression aus, indem die entsprechenden Ester sich schwieriger als die übrigen Ester verseifen lassen. Die dialkylsubstituirten Ester unterscheiden sich aber sämmtlich scharf von den monoalkylsubstituirten. Bei jenen findet die Verseifung unter angegebenen Umständen sehr langsam statt, wie auch aus der Tabelle ersichtlich ist. Dass räumliche Verhältnisse im Molekül sich hier, wie in vielen anderen in der letzten Zeit von Bischoff, V. Meyer u. A. untersuchten Reactionen geltend machen (»sterische Hinderung der Reaction«), ist offenbar. Dass aber die Stärke der Säuren hierbei nicht maassgebend ist, erhellt, wenn man die erhaltenen Resultate mit den von Walden¹⁾ bestimmten Affinitätsgrössen der Malonsäuren vergleicht. Während z. B. Dimethylmalonsäure schwächer als sämmtliche monoalkylsubstituirten Säuren ist, sind Diäthyl- und Diallylmalonsäure bedeutend stärker als diese und ungefähr 10 Mal stärker als Dimethylmalonsäure. In Bezug auf Verseifungsgeschwindigkeit der Ester steht dagegen Dimethylmalonsäure mit den anderen dialkylsubstituirten Säuren nahe zusammen. Es steht also dies in Widerspruch mit der Ansicht von Conrad und Bruckner²⁾, »dass die Geschwindigkeit der Verseifung ebenso wie die Bildung der Ester der ein- und mehrbasischen Säuren der Fettreihe mit der Stärke der Säure zunimmt.«

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

21. M. Weiler: Ueber die Entstehung von *p*-Tolylphenylmethan aus *p*-Bromtoluol und Natrium.

(Eingegangen am 13. Januar.)

Jannasch und ich fanden³⁾, dass bei der Behandlung von Bromesitylen mit Natrium in ätherischer sowie in benzolischer Lösung zwei isomere Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{18}H_{22}$ entstehen. Da die Theorie nur einen solchen von der Constitution eines Dimesityls voraussehen lässt, so erschien es mir nicht unwahrscheinlich, dass der zweite vielleicht ein Derivat des Diphenylmethans, und zwar ein Pentamethyldiphenylmethan sei. Man könnte die Bildung eines solchen Körpers dadurch erklären, dass entweder ein

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 8, 452.

²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 7, 290. Vergl. auch V. Meyer, diese Berichte 28, 2775.

³⁾ Diese Berichte 27, 2521.