

337. Edv. Hjelt: Weiteres über die Verseifung der alkylsubstituirten Malonsäureester.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Kürzlich habe ich eine Mittheilung über diesen Gegenstand gemacht¹⁾. Bei Revision der von Hrn. Hohenthal ausgeführten Bestimmungen habe ich gefunden, dass bei dem Isobutylmalonsäureester eine Verwechslung der Fractionen stattgefunden hatte. Auch bei dem Isopropylmalonsäureester haben wir bei erneuter Bestimmung etwas andere Zahlen als die früher angeführten erhalten, welche die hemmende Wirkung dieses Radicals noch deutlicher hervortreten lassen. Ich führe die neuen Bestimmungen unten an. Ausserdem haben wir noch folgende Ester in die Untersuchungsreihe eingezogen: Methyl-, Phenyl-, Allyläthyl- und Allylpropylmalonsäureester²⁾.

Die Zahlen in der Tabelle drücken die in den angeführten Zeiten umgesetzten Mengen der Ester in Procenten aus.

Temp. 16°.

| Zeit in Min. | Methyl- malon- säureester Siedep. 194—196° | | Isopropyl- malon- säureester Fraction 211—214° | | Isobutyl- malon- säureester Fraction 226—229° | | Phenyl- malon- säureester | | Allyläthyl- malon- säureester Siedep. 233° | | Allylpropyl- malonsäure- ester Fraction 240—241° | |
|--------------------|--|------|--|------|---|------|---------------------------------|------|--|------|--|------|
| | I | | I | | I | | I | | I | | I | |
| | II | | II | | II | | II | | II | | II | |
| 5 | 18.2 | 18.6 | 9.4 | 9.0 | 13.0 | 14.2 | — | — | — | — | — | — |
| 10 | 25.6 | 23.2 | 11.2 | 11.4 | 15.6 | 16.4 | 30.6 | 32.8 | 12.0 | — | 11.6 | 11.6 |
| 20 | 32.8 | 31.4 | 15.6 | 15.6 | 21.4 | 22.4 | 40.4 | 43.8 | 17.2 | 15.8 | 17.2 | 16.6 |
| 40 | 42.8 | 40.4 | 19.6 | 19.0 | 29.4 | 30.0 | 48.2 | 51.0 | 20.4 | 18.8 | 21.8 | 21.0 |
| 80 | 50.2 | 49.2 | 25.6 | 25.0 | 37.2 | 39.6 | 52.4 | 55.0 | 23.0 | 22.4 | 24.2 | 24.0 |
| 160 | 57.4 | 56.0 | 33.0 | 31.6 | 47.2 | 49.0 | 58.6 | 60.4 | 23.8 | 24.6 | 25.4 | 25.8 |
| 320 | 62.4 | 63.0 | 42.6 | 40.4 | 51.8 | 54.2 | 67.8 | 68.8 | 26.8 | 26.0 | 27.6 | 28.2 |

Die Verseifung hier ist ja als eine Reaction zweiter Ordnung anzusehen, doch giebt die für solche Reactionen geltende Formel keine constanten Werthe für Ac, sondern sie zeigen bei fortschreitendem Process eine stetige Abnahme. Das gebildete Natriumsalz scheint unter den angewandten Versuchsbedingungen der Reaction stark entgegenzuwirken und es tritt wohl nach längerer Zeit ein Gleichgewichtszustand ein. Nach der empirisch gefundenen Formel $\frac{x}{a-x} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$ lassen sich aber Coëfficienten berechnen, die, abgesehen von den letzten Bestimmungen, ziemlich constante Werthe haben.

¹⁾ Diese Berichte 29, 110.

²⁾ Eine Zusammenstellung sämtlicher Versuchszahlen ist in Acta Soc. scient. fenn. T. XXII veröffentlicht.

Wenn man den Verlauf der Reaction bei den verschiedenen Estern graphisch darstellt oder die untersuchten Ester nach der Grösse der empirischen Reactionscoëfficienten ordnet, erhält man folgende Reihe:

| | Coëfficient (Mittelw.) |
|---------------------------------|------------------------|
| Allylmalonsäureester | 0.165 |
| Malonsäureester | 0.156 |
| Phenylmalonsäureester | 0.148 |
| Aethyl » | 0.133 |
| Propyl » | 0.123 |
| Methyl » | 0.106 |
| Benzyl » | 0.093 |
| Isobutyl » | 0.067 |
| Isopropyl » | 0.041 |
| Allylpropyl » | 0.041 |
| Allyläthyl » | 0.039 |
| Allylisopropyl » | 0.038 |
| Diallyl » | 0.033 |
| Dimethyl » | 0.022 |

Eine grosse Verschiedenheit in der Verseifungsgeschwindigkeit ist somit vorhanden und auffallend ist zunächst, was schon in der früheren Mittheilung hervorgehoben ist, dass sämmtliche dialkylsubstituirtten Ester bedeutend schwieriger angegriffen werden als die monoalkylsubstituirtten, was in gewisser Harmonie mit den von V. Meyer bei den aromatischen Säuren gefundenen Gesetzmässigkeiten bei der Esterificirung steht, wenn man, wie es thatsächlich der Fall zu sein scheint, annimmt, dass die Ester, welche sich leichter bilden, auch leichter verseift werden¹⁾. Was die monoalkylsubstituirtten Ester anbelangt, üben Allyl, Phenyl, Aethyl und Propyl keinen bedeutenderen Einfluss auf die Verseifung aus. Bei Methyl ist schon eine geringe Depression vorhanden und diese wird noch merkbarer bei Benzyl, Isobutyl und namentlich bei Isopropyl.

Dass die Stärke der Säuren hierbei nicht in erster Linie bestimmend ist, ergibt sich deutlich, wenn man die erhaltenen Resultate mit den Affinitätsconstanten der Säuren vergleicht. Die meisten derselben sind durch die Bestimmungen von Walden bekannt²⁾. Sie ordnen sich nach steigender Grösse wie folgt:

| | K |
|------------------------------|-------|
| Dimethylmalonsäure | 0.076 |
| Methyl » | 0.086 |
| Isobutyl » | 0.090 |
| Propyl » | 0.112 |

¹⁾ Siehe u. A. V. Meyer, diese Berichte 28, 1262.

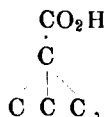
²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 8, 452.

| | K |
|---------------------------------|--------------------|
| Isopropylmalonsäure | 0.127 |
| Aethyl » | 0.127 |
| Benzyl » | 0.151 |
| Allyl » | 0.154 |
| Malonsäure | 0.163 |
| Diäthylmalonsäure | 0.74 |
| Diallyl » | 0.76 |
| Allylpropylmalonsäure | 0.93 ¹⁾ |
| Allylisopropyl « | 1.46 ¹⁾ |

Die Dialkylmalonsäuren (ausgen. Dimethylmalonsäure) sind also bedeutend stärker als die monosubstituirten, während diese (als Ester) im Gegensatz dazu viel leichter verseift werden als jene. Methyl- und Dimethylmalonsäure haben ungefähr dieselbe Affinitätsgrösse, in Bezug auf die Leichtigkeit der Verseifung ihrer Ester stehen sie aber weit aus einander. Aehnliche Beziehungen treten hervor bei Vergleich der Aethyl- und Isopropylmalonsäure u. A. Damit soll aber nicht behauptet werden, dass die Stärke der Säure ohne Einfluss auf die Verseifungsgeschwindigkeit bei vorliegenden Verbindungen wäre, sie wirkt jedenfalls, wird aber von Einflüssen anderer Art meistens verdeckt. Dass z. B. gerade Dimethylmalonsäureester am trügsten verseift wird, kann wohl damit zusammenhängen, dass die entsprechende Säure die schwächste ist.

Die Verschiedenheit in der Verseifungsgeschwindigkeit bei den untersuchten Malonsäuren ist jedenfalls beeinflusst, nicht nur von der Stärke der Säuren, sondern daneben und im höchsten Grade von sterischen Verhältnissen im Molekül, ähnlich wie sie bei der Esterificirung der aromatischen Säuren hervortreten. Wenn die beiden Wasserstoffe des Methylen durch Alkyle ersetzt sind, ist die sterische Verzögerung am grössten, wie bei der Esterificirung der diorthosubstituirten Benzolcarbonsäuren.

Nach V. Meyer's Ansicht kommt es bei der Esterification lediglich darauf an, dass das Kohlenstoffatom, welches die Carboxylgruppe trägt, beiderseits mit Kohlenstoffatomen verbunden sei, die eben keinen Wasserstoff tragen²⁾. Es mag wohl sein, dass die Wirkung in diesem Falle am stärksten ist, aber ohne Zweifel bewirkt die Gruppe



auch wenn die drei Kohlenstoffatome nicht tertiär sind, eine Verzögerung der Esterificationsgeschwindigkeit, wie es offenbar bei der

¹⁾ Von Hrn. R. Malmström hier bestimmt.

²⁾ Heyl u. V. Meyer, diese Berichte 28, 2780.

Verseifung der Fall ist. Auch ohne diese Gruppierung wirken die verzweigten Alkyle, Isopropyl und Isobutyl, sowie Benzyl, stark schützend auf die Estergruppen ein. Die verzögernde Wirkung des Methyls ist wohl ausschliesslich auf die Erniedrigung der Affinitätsgrösse der Säure zurückzuführen. Bei der Dimethylmalonsäure (Ester) ist ein Zusammenwirken der beiden Momente, des chemischen und mechanischen, in derselben Richtung anzunehmen.

Wie nun diese mechanische Wirkung der Alkyle eigentlich aufzufassen ist, darüber lässt sich wohl nichts Bestimmtes sagen. V. Meyer stellt bekanntlich die Hypothese auf, dass bei der Esterbildung aus Säure und Alkohol die dem Carboxyl benachbarten Gruppen durch ihre Raumerfüllung den Eintritt der zur Esterbildung erforderlichen Alkylgruppen erschweren bezw. verhindern und dass diese, einmal eingeführt, durch die Nähe jener Radicale vor weiteren Angriffen geschützt werden. Dass das Gewicht des Radicals und auch das Volum desselben an sich (Summe der Atomvolumen) nicht für die Verzögerung maassgebend ist¹⁾, geht deutlich aus meinen Versuchen hervor. Vielmehr ist wohl die Wirkung der Radicale auf ihre Ausdehnungsgestalt im Moleküle zurückzuführen, und man kommt dann zu der Auffassung Bischoff's von Atomcollisionen als Ursache des verschiedenen Einflusses verschiedener Radicale auf den Verlauf der Reaction (Beschleunigung bei intra- und Verzögerung bezw. Hinderung bei intermolekularen Reactionen). — Das Studium des mechanischen Einflusses der hemmenden Radicale bei Esterificirung und Verseifung wird dadurch erschwert, dass auch chemische Einflüsse derselben ins Spiel kommen.

Helsingfors, Universitäts-Laboratorium.

338. Edv. Hjelt: Ueber die Verseifung einiger Ester dreibasischer Säuren.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Im Anschluss an die in vorstehender Mittheilung erwähnten Bestimmungen habe ich, um das Beobachtungsmaterial zu vergrössern, auch einige nach der Malonsäureestermethode dargestellte Ester dreibasischer Säuren auf ihre relative Verseifungsgeschwindigkeit untersucht, obgleich die Verhältnisse sich hier weniger einfach gestalten, weil nicht alle Carboxyle gleichartig gebunden sind. Die Lösungen

¹⁾ Dies wird in Bezug auf die Esterification auch ausdrücklich von V. Meyer betont (siehe z. B. diese Berichte 28, 2789).