

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 bzw. 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 bzw. 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).

wurden wie früher angegeben bereitet¹⁾, nur mit dem Unterschied, dass auf 1 Mol. Ester 3 Mol. Kalihydrat kamen.

Die Bestimmungen wurden auch hier bei 16° gemacht. Die untersuchten Ester waren: Aethenyltricarbonsäureester, Propenyltricarbonsäureester, Aethyl- und Phenyläthenyltricarbonsäureester sowie Allylpropenyltricarbonsäureester.

Die Zahlen in der Tabelle drücken die in den angeführten Zeiten verseiften Mengen der Ester in Prozenten aus.

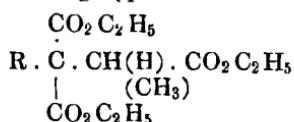
Temp. 16°.

Zeit in Min.	Aethenyltri- carbonsäure- ester (Fraction 276—279°)		Propenyltri- carbonsäure- ester (Fraction 269—271°)		Aethyläthenyl- tricarbonsäure- ester (Fraction 280—284°)		Phenyl- äthenyltri- carbonsäure- ester (Schmp. 38°)		Allyl- propenyl- tricarbo- näureester (Fraction 283—285°)	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
10	34.5	33.7	18.0	16.7	9.1	7.3	14.4	15.5	6.9	
20	42.2	41.1	24.9	25.0	11.2	9.7	20.3	21.5	12.5	
40	49.6	47.7	32.2	32.2	13.9	12.9	29.5	29.1	—	
80	57.7	55.6	38.6	36.7	19.2	18.8	36.5	36.8	14.3	
160	70.4	68.8	43.9	44.2	25.7	24.9	40.9	40.8	17.0	
320	79.7	77.7	48.8	49.6	34.3	33.6	46.8	46.1	19.1	
1500	—	—	—	—	48.3	46.4	—	—	30.8	
4440	—	—	—	—	—	—	—	—	40.0	
5820	—	—	—	—	—	—	—	—	44.5	

Nach 160 Min. sind von den untersuchten Estern verseift:

Aethenyltricarbonsäureester	69.6 pCt. (Mittelw.)
Propenyl- »	44.0 »
Phenyläthenyl- »	40.8 »
Aethyläthenyl- »	25.3 »
Allylpropenyl- »	17.0 »

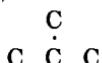
Die Resultate stehen hier in voller Uebereinstimmung mit den bei den Alkylmalonsäureestern gefundenen. Aethenyltricarbonsäureester wird am leichtesten verseift, dann folgt in der Reihe Propenyltricarbonsäureester und schliesslich die Ester, in welchen die beiden Wasserstoffe an dem zwischen zwei Carboxylen gelegenen Kohlenstoffatome durch Kohlenstoffgruppen ersetzt sind.



Unter diesen wird Phenyläthenyltricarbonsäureester am leichtesten verseift, was wohl auf den acidifizirenden Einfluss des Phenyls zurückzuführen ist.

¹⁾ Diese Berichte 29, 110.

Aus sämmtlichen Versuchen bei den Estern zwei- und dreibasischer Säuren geht hervor, dass insbesondere die Gruppierung



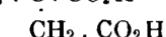
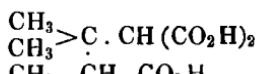
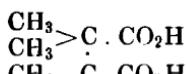
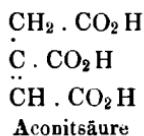
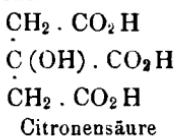
für die Verseifung ungünstig ist, und dies Verhalten kann gewiss unter Umständen bei Constitutionsbestimmungen in Betracht gezogen werden.

Schliesslich habe ich noch Bestimmungen mit Aconitsäureester, Citronensäureester und Camphoronsäuretriäthylester¹⁾, welcher allerdings nicht ganz rein war, gemacht.

Temp. 16°.

Zeit in Min.	Citronensäureester	Aconitsäureester	Camphoronsäure- triäthylester
10	61.9	64.3	34.8
20	67.5	68.7	39.1
40	71.2	71.6	43.7
80	73.6	73.4	49.7
160	76.2	75.9	56.1
320	79.5	79.7	64.1

Wie zu erwarten war, werden die Ester der Citronensäure und Aconitsäure und namentlich der der ersten äusserst leicht verseift. Bei dem Citronensäureester werden, wie es scheint, zwei und bei Aconitsäureester eine Estergruppe sofort abgespalten. Die fraglichen Säuren esterifizieren sich ja auch unerordentlich leicht. Bei dem Camphoronsäureester dagegen ist die Verseifung eine sehr träge, welcher Umstand entschieden gegen die Camphoronsäureformel von Tiemann spricht, in besserem Einklang aber mit der von Bredt aufgestellten steht.



nach Bredt

nach Tiemann-

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Das Präparat, aus camphoronsaurem Silber und Aethyljodid dargestellt, wurde mir gütigst von Dr. O. Aschan überlassen.