

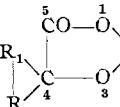
**58. Einar J. Salmi: Untersuchungen über ätherartige Verbindungen,  
II. Mitteil.\*): Zur sauren Hydrolyse der Äther-lactone mit Fünfring.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]

(Eingegangen am 13. Januar 1939.)

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurde über die saure Hydrolyse der Äther-

lactone mit Fünfring vom Typus  $\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}'$  berichtet. Es wurde



gefunden, daß im Falle  $\text{R}' = \text{H}$ , d. i. bei der sauren Hydrolyse der Methylen-ester der  $\alpha$ -Oxy-säuren, sich die Ester-Hydrolyse und nicht die ebenfalls mögliche Acetal-Hydrolyse geltend macht. Es war schon früher gefunden worden<sup>2)</sup>, daß die ähnlich bifunktionellen acyclischen Alkyl-acyl-formale  $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}'$ , in saurer Lösung hydrolysiert, nicht gemäß ihrem Ester-Charakter, sondern ihrem Acetal-Charakter reagieren.

Diese scheinbar von der Ringbildung verursachte Verschiebung des Hydrolysentypus läßt sich jedoch auf Grund folgender Tatsachen verstehen. Die Reaktionsfähigkeit der Verbindungen  $\text{Y} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{X}$ , wo  $\text{X}$  und  $\text{Y}$  reaktionsfähige bzw. reaktionsbeeinflussende Atome oder Atomgruppen bedeuten, weist für  $n = 2$ <sup>3)</sup> bei zahlreichen Reaktionen ein ausgeprägtes Minimum auf.

Bei den Hydrolysenreaktionen in saurer Lösung kann der Substituent  $\text{Y}$  in der 1.4-Stellung nicht nur die Hydrolysengeschwindigkeit stark herabsetzen, sondern auch den Typus der Hydrolysenreaktion völlig verändern.

Palomaa und Herna haben gefunden<sup>4)</sup>, daß das Äthyl-formyl-formal,  $\text{HCO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , als Acetal<sup>5)</sup> ( $k_{25} = 1.48$ ,  $k_{35} \cdot k_{25} = 3.2$ ) und das  $\beta$ -Chloräthyl-formyl-formal,  $\text{HCO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ , als Ester ( $k_{25} = 0.221$ ,  $k_{35} \cdot k_{25} = 2.25$ ) hydrolysiert wird. Weiter ist gefunden worden<sup>6)</sup>, daß das [Trimethyl-carbinol]-acetat,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$ , als Äther ( $k_{25} = 0.0080$ ,  $k_{35} \cdot k_{25} = 4.1$ ) und das [Dimethyl-(methoxy-methyl)-carbinol]-acetat,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ , als Ester ( $k_{25} = 0.00119$ ,  $k_{35} \cdot k_{25} = 2.1$ ) hydrolysiert wird. Solche Veränderungen des Hydrolysentypus sind darauf zurückzuführen, daß der in das Molekül eintretende Substituent  $\text{Y}$ , wenn er auch die Geschwindigkeiten aller möglichen Reaktionsarten des Moleküls beeinflußt, doch am stärksten die Geschwindigkeit derjenigen Reaktion herabsetzt, die sich an den Haftstellen des Atoms  $\text{X}$  in 1.4-Stellung abspielt. So kann unter Einwirkung des Substituenten  $\text{Y}$  bei der Hydrolyse des substituierten Moleküls eine weniger beeinflußte Hydrolysenart die Oberhand gewinnen, die sich in der Hydrolyse des unsubstituierten Moleküls als langsamere nicht geltend machen kann.

\*). I. Mitteil.: Salmi, B. 71, 1803 [1938].

<sup>1)</sup> Palomaa, Salmi u. Wallin, B. 68, 612 [1935]. — Dasselbst auch Literaturangaben.

<sup>2)</sup> Vergl. Salmi, Ann. Univ. Aboensis A. 3, Nr. 3, S. 116 [1932]; Palomaa u. Herna, B. 66, 307 [1933]; Palomaa u. Jaakkola, B. 67, 951 [1934].

<sup>3)</sup> Palomaa, B. 71, 480 [1938]. <sup>4)</sup> B. 66, 307 [1933].

<sup>5)</sup> Die Ansichten über diese Acetal-Hydrolyse werden an späterer Stelle dieser Untersuchung näher besprochen.

<sup>6)</sup> Palomaa, Salmi, Jansson u. Salo, B. 68, 304 [1935].

Infolge der Ringbildung übt sowohl das Ketten- als das Carbonyl-Sauerstoffatom in der Carboxylgruppe der obigen Äther-lactone als Substituenten in 1.4-Stellung durch die Vermittlung des Kohlenstoffatoms (4) einen besonders stark verlangsamen Einfluß auf die Acetal-Hydrolyse aus, die sich an der Bindung des Sauerstoffatoms (3) abspielt. Deshalb tritt bei diesen Verbindungen Ester(-Lacton)-Hydrolyse am Sauerstoffatom (1) ein. Bei den acyclischen Alkyl-acyl-formalen bleibt eine derartige Substituenteneinwirkung natürlich aus. Auch in diesem Falle ist daher die Ursache der Veränderung des Hydrolysentypus ähnlich derjenigen in den vorigen Fällen.

Es sei jedoch bemerkt, daß die Substituenten im allgemeinen nicht so tiefgreifende Veränderungen bei der Hydrolyse hervorrufen wie in den obigen Fällen. Das Stattfinden der Veränderung setzt voraus, daß die Geschwindigkeiten der verschiedenen Hydrolysenreaktionen des multifunktionellen Moleküls nicht so weit von einander verschieden sind, daß ihre Größenordnung nach der Substitution als unveränderlich gilt. In folgenden Fällen blieb die Veränderung des Hydrolysentypus aus, obgleich die dabei sich abspaltenden Verbindungen analog gebaut sind, wie die oben behandelten. Äthyl-acetyl-formal,  $\text{CH}_3\text{CO.O.CH}_2\text{O.CH}_2\text{CH}_3$ , wird als Acetal hydrolysiert ( $k_{25} = 0.525$ ,  $k_{35}:k_{25} = 3.04$ )<sup>7)</sup>. Das von uns dargestellte  $\beta$ -Chloräthyl-acetyl-formal,  $\text{CH}_3\text{CO.O.CH}_2\text{O.CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , gibt, in saurer wäßriger Lösung hydrolysiert, folgende Daten:  $k_{25} = 0.0147$ ;  $k_{35} = 0.0463$ ;  $k_{35}:k_{25} = 3.09$ .

Diese Verbindung wird somit als Acetal hydrolysiert<sup>8)</sup>. Wäre sie als Ester hydrolysiert worden, so wäre ein  $k_{25}$ -Wert von etwa 0.004 zu erwarten gewesen ( $k_{25}$  des Diacetyl-formals für eine Acetylgruppe berechnet 0.00431<sup>9)</sup>). Es ist zu bemerken, daß der  $k_{25}$ -Wert = 0.221 des obigen esterartig hydrolysierten  $\beta$ -Chloräthyl-formyl-formals nicht viel von den  $k_{25}$ -Werten der *n*-Alkyl-formiata abweicht ( $k_{25}$  für Äthylformiat 0.195<sup>10)</sup>,  $k_{25}$  für *n*-Propyl-formiat 0.195<sup>11)</sup>).

Die saure Hydrolyse der Äthyliden-ester der  $\alpha$ -Oxy-säuren ist dadurch verwickelt geworden, daß neben der katalysierten sauren Hydrolyse auch die unkatalysierte Wasser-Verseifung eine bedeutende Rolle spielt<sup>12)</sup>. Die saure katalysierte Hydrolyse ist jedoch, wie sowohl die  $k_s$ -Werte, als auch deren Temperaturkoeffizienten verraten, eine Acetal-Hydrolyse. Beim Übergang  $\text{—O.CH}_2\text{O} \longrightarrow \text{—O.CH(CH}_3\text{).O}$  wird somit die Ester-Hydrolyse der Methylenester verdeckt und die Acetal-Hydrolyse der Äthylidenester kommt zum Vorschein. Dieser Sachverhalt wird übrigens verständlich, wenn man die Größenverhältnisse bei den  $k_{25}$ -Werten der acyclischen Dialkyl-formale und -acetale berücksichtigt:  $k_{25}$  für Diäthyl-formal 0.00985<sup>13)</sup>,  $k_{25}$  für Acetaldehyd-diäthyl-acetal 76.5<sup>14)</sup>.

<sup>7)</sup> Palomaa u. Jaakkola, B. **67**, 950 [1934].

<sup>8)</sup> Das Verhältnis der  $k_{25}$ -Werte des Äthylformiats und -acetats ist 0.195 : 0.00658  $\sim 30$ . Für den entspr. Äthyl-formyl- und Äthyl-acetyl-formalen gilt 1.48 : 0.525  $\sim 2.8$ .

<sup>9)</sup> Salmi, Ann. Univ. Aboensis A. **3**, Nr. 3, S. 117 [1932].

<sup>10)</sup> Salmi, ebenda, S. 116.

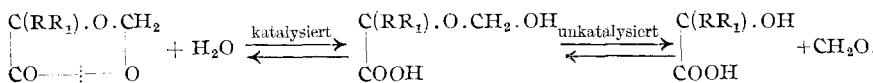
<sup>11)</sup> Palomaa, Ann. Acad. Scient. fenn. A. **4**, Nr. 2, S. 16 [1913].

<sup>12)</sup> Palomaa, Salmi u. Wallin, B. **68**, 613 [1935].

<sup>13)</sup> Salmi, Ann. Univ. Aboensis A. **3**, Nr. 3, S. 118 [1932].

<sup>14)</sup> Palomaa u. Salonen, B. **67**, 426 [1934].

Weil die  $\alpha$ -Oxy-säure-methylenester bei den Hydrolysenreaktionen als Ester fungieren, kann die Entstehung und Aufspaltung dieser Verbindungen folgendermaßen formuliert werden:



Die Hydrolysenreaktion verläuft somit bei diesen Verbindungen ganz analog derjenigen bei den  $\gamma$ -Lactonen, die auch normal als Ester hydrolysiert werden<sup>15)</sup>.

Wir haben die Zahl dieser Äther-lactone ergänzt und auch die offenkettigen *n*-Alkyl-ester der entsprechenden Oxy-säuren in die Untersuchung mit einbezogen. Trotz der geringen Wasserlöslichkeit von einigen der untersuchten Verbindungen konnten doch die Hydrolyseversuche unter Anwendung verkleinerter Substratkonzentration in wäßriger Lösung durchgeführt werden. Die Derivate folgender sekundärer  $\alpha$ -Oxy-säuren sind untersucht worden: Milchsäure,  $\alpha$ -Oxy-*n*-buttersäure,  $\alpha$ -Oxy-isovaleriansäure und  $\alpha$ -Oxy-isocapronsäure (I—IV) sowie folgender tertiärer:  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure, Methyl-äthyl-glykolsäure, Diäthyl-glykolsäure, Methyl-*n*-propyl-glykolsäure, Cyclopentanol-carbonsäure-(1) und Cyclohexanol-carbonsäure-(1) (V—X). Die  $k_{25}$ -Werte der *n*-Alkyl-ester beziehen sich entweder auf die Methyl- oder Äthylester; der Übergang  $\text{O} \cdot \text{CH}_3 \rightarrow \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  in der Carbalkoxylgruppe beeinflußt die Hydrolysengeschwindigkeit nur unerheblich. Die benutzte Methode ist dieselbe wie die früher beschriebene<sup>16)</sup>. Die Versuche wurden bei 25° angestellt. Wegen der großen Geschwindigkeit der Verseifung durch Basen, namentlich bei den Äther-lactonen, hat die benutzte titrimetrische Methode weniger an Reproduzierbarkeit als an Genauigkeit der Ergebnisse eingebüßt. Sie ist aber wegen der Verlangsamung der Reaktionen nicht zweckmäßig durch andere zur Verfügung stehende Methoden zu ersetzen (Tafel 1).

Tafel 1.  $k_{25}$ -Werte der *n*-Alkyl- und Methylenester der  $\alpha$ -Oxy-säuren.

Säure	<i>n</i> -Alkylester	Methylenester
I. Milchsäure .....	0.00780 <sup>17)</sup>	0.00775 <sup>18)</sup>
II. $\alpha$ -Oxy- <i>n</i> -buttersäure .....	0.00391 <sup>19)</sup>	0.00424
III. $\alpha$ -Oxy-isovaleriansäure .....	0.000738	0.00147
IV. $\alpha$ -Oxy-isocapronsäure .....	0.00316	0.00359
V. $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure .....	0.00234	0.00257 <sup>20)</sup>
VI. Methyl-äthyl-glykolsäure .....	0.000781	0.00074 <sup>20)</sup>
VII. Diäthyl-glykolsäure .....	0.000492	0.00040 <sup>20)</sup>
VIII. Methyl- <i>n</i> -propyl-glykolsäure .....	0.000500	0.000731
IX. Cyclopentanol-1-carbonsäure .....	0.00356	0.00420
X. Cyclohexanol-1-carbonsäure .....	0.00172	0.00172

<sup>15)</sup> Taylor u. Close, Journ. physic. Chem. **29**, 1098 [1925]. — Beziogl. der unkatalysierten Hemiacetalbildung gemäß der obigen Formel vergl. Voss, A. **485**, 284 [1931]; Herold, Ztschr. Elektrochem. **38**, 633 [1932]. Daselbst auch Literaturangaben.

<sup>16)</sup> Palomaa, Salmi u. Wallin, B. **68**, 615 [1935].

<sup>17)</sup> Palomaa, Ann. Acad. Scient. fenn. A. **4**, Nr. 2, S. 9 [1913].

<sup>18)</sup> Der früher erzielte  $k_{25}$ -Wert 0.0103 (Palomaa, Salmi u. Wallin, l. c.) war somit erheblich größer.

<sup>19)</sup> Salmi, Ann. Acad. Scient. fenn. A. **48**, Nr. 4, S. 8 [1937].

<sup>20)</sup> Palomaa, Salmi u. Wallin, B. **68**, 612 [1935].

Werden die  $k_{25}$ -Werte der *n*-Alkyl- und Methylenester miteinander verglichen, so ist die Übereinstimmung der Werte bei den Säuren I, II, IV, V, VI, VII, (VIII), IX und X überraschend weitgehend. Es hat den Anschein, als ob die Ringbildung ohne Einwirkung auf die Hydrolysengeschwindigkeit der  $\alpha$ -Oxy-säure-ester erfolgt sei. Es ist jedoch zu beachten, daß die Methylenester hierbei nicht als Derivate der  $\alpha$ -Oxy-säuren, sondern als Derivate der  $\alpha$ -[Oxymethyl-oxy]-fettsäuren aufzufassen sind.

Rätselhaft, aber theoretisch beachtenswert ist das abweichende Verhalten der Methyl- und Methylenester der  $\alpha$ -Oxy-isovaleriansäure. Hier ist durch Ringbildung die Einwirkung eines Faktors, der nach unserer Meinung „der durch die Weitersubstitution hervorgerufene Effekt der Kettenverzweigung“ zu nennen ist, aufgehoben. Diese Erscheinung wird demnächst in anderem Zusammenhange näher besprochen. Der Effekt wird durch die Daten der Tafel 2 deutlich.

Tafel 2.  $k_{25}$ -Werte der *n*-Alkyl-ester der Fettsäuren und der entspr.  $\alpha$ -Oxy-säuren.

Fettsäure-ester	$k_{25}$	$\alpha$ -Oxy-säure-ester	$k_{25}$
Essigsäure .....	0.00658 <sup>21)</sup>	Glykolsäure .....	0.00716 <sup>24)</sup>
Propionsäure .....	0.00706 <sup>21)</sup>	Milchsäure .....	0.00780 <sup>17)</sup>
<i>n</i> -Buttersäure .....	0.00423 <sup>22)</sup>	$\alpha$ -Oxy- <i>n</i> -buttersäure .....	0.00391 <sup>19)</sup>
<i>n</i> -Valeriansäure .....	0.00441 <sup>23)</sup>	$\alpha$ -Oxy- <i>n</i> -valeriansäure .....	0.00398 <sup>19)</sup>
<i>n</i> -Capronsäure .....	0.00410 <sup>22)</sup>	$\alpha$ -Oxy- <i>n</i> -capronsäure .....	0.00405 <sup>19)</sup>
<i>n</i> -Heptylsäure .....	0.00412 <sup>22)</sup>	$\alpha$ -Oxy- <i>n</i> -heptylsäure .....	0.00391 <sup>19)</sup>
Isobuttersäure .....	0.00398 <sup>21)</sup>	$\alpha$ -Oxy-isobuttersäure .....	0.00234
Methyl-äthyl-essigsäure .....	0.00138 <sup>23)</sup>	Methyl-äthyl-glykolsäure .....	0.000781
Isovaleriansäure .....	0.00151 <sup>23)</sup>	$\alpha$ -Oxy-isovaleriansäure .....	0.000738
Isocapronsäure .....	0.00341	$\alpha$ -Oxy-isocapronsäure .....	0.00316

Aus Tafel 2 ersieht man, daß die  $\alpha$ -Oxy-Substitution auf der Acylseite sich ohne ansehnlicheren Einfluß auf die Hydrolysengeschwindigkeit vollzieht, wenn die Acylkette unverzweigt ist. Wenn jedoch in der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung eine Verzweigung der Kette stattgefunden hat, wird durch die Einführung der Hydroxylgruppe in die  $\alpha$ -Stellung die Hydrolysengeschwindigkeit etwa auf die Hälfte herabgesetzt. Dabei wird der Effekt der Kettenverzweigung erst durch Weitersubstitution mit der Oxygruppe hervorgebracht. Bei der Kettenverzweigung in der  $\gamma$ -Stellung kommt der Effekt nicht mehr zum Vorschein. Durch die Ringbildung wird der Effekt auch bei dem Isovaleriansäure-ester mit Verzweigung in der  $\beta$ -Stellung aufgehoben. Dessen Ursache ist noch dunkel.

Der Übergang  $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot R' \rightarrow R \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot R'$  ruft seinerseits keine erheblichere Veränderung der Hydrolysengeschwindigkeit hervor, wie die Tafel 3 zeigt.

<sup>21)</sup> Palomaa, Ann. Acad. Scient. fenn. A. 4, Nr. 2, S. 16 [1913].

<sup>22)</sup> Salmi, Ann. Acad. Scient. fenn. A. 48, Nr. 4, S. 5 [1937].

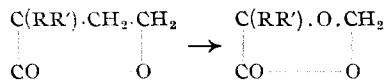
<sup>23)</sup> Salmi, ebenda, S. 7.

<sup>24)</sup> Palomaa, Ann. Acad. Scient. fenn. A. 4, Nr. 2, S. 8 [1913].

Tafel 3.  $k_{25}$ -Werte der Methylester der Säuren  $R.CH_2.CH_2.CO_2H$  und  $R.O.CH_2.CO_2H$ .

	$k_{25}$	$k_{25}$
$CH_3.CH_2.CH_2.CO.O.CH_3 \dots \dots \dots$	0.00423 <sup>22)</sup>	0.00373 <sup>24)</sup>
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CO.O.CH_3 \dots \dots \dots$	0.00441 <sup>22)</sup>	0.00393 <sup>24)</sup>
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CO.O.CH_3 \dots \dots \dots$	0.00341	0.00379
$CH_3.O.CH_2.CH_2.CH_2.CO.O.CH_3 \dots \dots \dots$	0.00392 <sup>25)</sup>	0.00424

Man darf somit erwarten, daß auch der Übergang



die Hydrolysengeschwindigkeit nicht in größerem Maße beeinflußt. Doch ist der  $k_{25}$ -Wert der  $\alpha$ -alkylierten  $\gamma$ -Butyrolactone bei ihrer sauren Hydrolyse nur im Falle  $R = CH_3$ ,  $R' = H$  bestimmt worden und auch dieser ist nur ein Näherungswert<sup>26)</sup>. Die Konstante  $k_{25} = 0.01$  weicht nicht erheblich von dem von uns für die analoge Oxy-Verbindung, den Milchsäuremethylenester, erzielten Wert,  $k_{25} = 0.00775$  ab. Die Bestimmung der Hydrolysengeschwindigkeiten der benannten  $\gamma$ -Butyrolactone ist mit Schwierigkeiten verknüpft, weil bei ihnen die eintretende Gleichgewichtslage auch in wäßriger Lösung zugunsten des Lactons verschoben ist.

Schon van't Hoff hat die Frage berührt<sup>27)</sup>, an welcher Bindung des Kettenstauerstoffatoms in der Carbalkoxylgruppe, an der anhydridischen oder der ätherartigen, die Aufspaltung des Estermoleküls bei der Hydrolyse erfolgt. Nach ihm wird der Ester bei der sauren Hydrolyse an der anhydridischen Bindung angegriffen. Diese Auffassung ist z. B. durch die Arbeiten von Holmberg<sup>28)</sup>, E. Fischer<sup>29)</sup>, Freudenberg<sup>30)</sup> und Ingold u. Ingold<sup>31)</sup> gestützt worden. Skrabal ist durch seine Untersuchungen zu einer abweichenden Schlußfolgerung gelangt. „Die Ergebnisse bei den Acetalen mit der Atomgruppierung  $X.O.C.O.Y$  lassen nun Schlüsse zu auf die Verhältnisse bei den Stoffen mit der Atomgruppierung  $X.O.Y$ , d. h. bei den einfachsten Äthern, Estern und Säureanhydriden.“<sup>32)</sup> „Man wird aber am wenigsten fehlgehen, wenn man aus Analogiegründen annimmt, daß in den Estern Alkyl und Acyl mit ungefähr gleicher Geschwindigkeit reagieren, der Angriff somit an beiden Bindestellen in der Molekel in annähernd gleichem Ausmaße erfolgt.“<sup>33)</sup> Die erwähnten „Analogiegründe“ sind aber unseres Erachtens nicht unanfechtbar, z. B. die Begründungen bei der Aufstellung und Lösung der Gleichungen (4) und (5)<sup>34)</sup> sind

<sup>25)</sup> Palomaa, ebenda, S. 9.

<sup>26)</sup> Sebelius, Zur Kenntnis der Lactone, namentlich ihrer Hydrolyse, S. 195, Lund 1923.

<sup>27)</sup> Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, 2. Aufl., 3. Heft, S. 139, Braunschweig 1903. <sup>28)</sup> z. B. B. 45, 2997 [1912].

<sup>29)</sup> A. 394, 360 [1912].

<sup>30)</sup> B. 58, 2408 [1925].

<sup>31)</sup> Journ. chem. Soc. London 1932, 756.

<sup>32)</sup> Ztschr. physik. Chem. 111, 126 [1924].

<sup>33)</sup> Ztschr. physik. Chem. 111, 127 [1924]. — Vergl. auch die Tabelle auf S. 125.

<sup>34)</sup> Ztschr. physik. Chem. 103, 457 [1923].

unserer Meinung nach nicht überzeugend genug. Diese Gleichungen sind für die Skrabalsche Auffassung von großer Bedeutung. Hierbei sei aber festgestellt, daß die übersehene Gleichung (5), aufgelöst, nicht für, sondern gegen die erwähnte Auffassung spricht.

Die Ergebnisse der Untersuchungen im hiesigen Laboratorium<sup>35)</sup> sprechen ihrerseits dafür, daß die van't Hoff'sche Auffassung, deren Gültigkeit durch Versuche mit Estern primärer und sekundärer Alkohole bestätigt worden ist, nicht auf die Hydrolyse der Ester tertiärer Alkohole anwendbar ist. Dabei wird unserer Meinung nach die ätherartige Bindung des Ketten-sauerstoffatoms in der Carbalkoxylgruppe angegriffen, wie Palomaa, Salmi und Suoja gezeigt haben. Es ist wohl zu bemerken, daß das von uns benutzte Tatsachenmaterial, die Temperaturkoeffizienten der Hydrolysengeschwindigkeiten und die Wirkungsart der Alkylsubstitution, keine chemisch evidente Beweiskraft besitzt. Durch diese Befunde ist jedoch dargelegt worden, daß die saure Hydrolyse der Ester tertiärer Alkohole von derjenigen der Ester mit primärer oder sekundärer Alkoholkomponente deutlich und prinzipiell abweicht<sup>36)</sup>.

Im folgenden werden einige Tatsachen erwähnt, die seinerseits das eigenartige Verhalten der tertiären Alkyloxy-Verbindungen verdeutlichen mögen. Die Bindung zwischen Sauerstoffatom und tertiärem Alkyl ist manchmal auffallend lose. Die leichte Wasserabspaltung aus den tertiären Alkoholen ist wohlbekannt. Die tertiären Alkohole geben unter Einwirkung der Halogenwasserstoffe ausnahmsweise leicht die entsprechenden *tert.* Alkylhaloide, die umgekehrt leicht von Wasser hydrolysiert werden<sup>37)</sup>. Die ersten *n*-Alkyl-*tert.*-butyl-äther lassen sich besonders leicht aus den entsprechenden Alkoholen darstellen<sup>38)</sup>. Die Hydrolysengeschwindigkeiten der Äther mit primärer, sekundärer oder tertiärer Alkylgruppe zeigen quantitativ die verschiedenartige Festigkeit der ätherartigen Bindung in saurem wäßrigen Medium. Die auf 25° extrapolierten  $k_{25}$ -Werte der Diäthyl- und Äthyl-isopropyl-äther röhren von Skrabal und Zahorka her und beziehen sich auf die saure Hydrolyse in wäßriger Lösung<sup>39)</sup>. Der  $k_{25}$ -Wert des Äthyl-*tert.*-butyl-äthers ist in 50-vol.-proz. Dioxan-Wasserlösung bestimmt worden<sup>40)</sup>.

Diäthyl-äther . . . . .	$k_{25} = 1.46 \times 10^{-11}$
Äthyl-isopropyl-äther . . . . .	$k_{25} = 1.50 \times 10^{-10}$
Äthyl- <i>tert</i> -butyl-äther . . . . .	$k_{25} = 5.49 \times 10^{-3}$

Es sei besonders darauf aufmerksam gemacht, daß die Hydrolysegeschwindigkeit des Äthers mit tertiärer Alkylgruppe derjenigen der aliphatischen Carbonsäure-ester gleichkommt<sup>41)</sup>. Die erhöhte Reaktionsfähigkeit

<sup>35)</sup> Palomaa, Salmi, Jansson u. Salo, B. **68**, 303 [1935]; Palomaa, Salmi u. Suoja, B. **72**, 313 [1939].

<sup>36)</sup> Dies tritt besonders im Verhalten der Carbonate hervor (Palomaa, Salmi u. Suoja, 1. c.).

<sup>37)</sup> z. B. Organic Syntheses VIII, 50 [1928]; Hughes, Journ. chem. Soc. London 1935, 255.

<sup>38</sup>) Norris u. Rigby, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2095 [1932]; vergl. auch Palomaa, Salmi u. Suoja, B. **72**, 313 [1939].

<sup>39</sup>) Monatsh. Chem. 63, 11 [1933].

<sup>40</sup>) Palomaa, Salmi u. Suoja, B. **72**, 313 [1939].

<sup>41)</sup> Vergl. z. B. die  $k_{ar}$ -Werte in den vorigen Tabellen.

der *tert.* Alkyl-äther mit Acetylchlorid in Gegenwart eines Katalysators ist auch zu erwähnen<sup>42)</sup>.

Andererseits zeigen die *tert.* Alkoxy-Verbindungen deutliche Abneigung gegen Reaktionen, die sich an der vom *tert.* Alkyl entfernten Bindungs-Stelle des Sauerstoffatoms abspielen. Die tertiären Alkohole geben, mit Baryt gekocht, keine Alkoholate<sup>43)</sup>. Esterifizierungsreaktionen zwischen tertiären Alkoholen und Essigsäure erfolgen nur im beschränkten Maße und scheinen übrigens nicht eindeutig zu verlaufen<sup>44)</sup>. Die Fähigkeit des *tert.* Butyl-alkohols, mit Aldehyden ein Hemiacetal zu bilden, ist im Vergleich mit denjenigen primärer und sekundärer Alkohole herabgesetzt<sup>45)</sup>. Acetale mit tertiärer Alkylgruppe sind unseres Wissens bisher nicht rein dargestellt worden, obgleich diesbezügliche Angaben nicht fehlen. Das Di-*tert.*-butyl-formal,  $\text{CH}_2(\text{O.C}[\text{CH}_3]_3)_2$ , von Conant, Webb und Mendum ist in der Tat das Formal des *tert.* Butyl-carbinols,  $\text{CH}_2(\text{O.CH}_2.\text{C}[\text{CH}_3]_3)_2$ , wie die Hydrolysenprodukte der Verbindung erweisen<sup>46)</sup>. Die von Hinton und Nieuwland angegebenen Siedepunkte für die Acetale des Trimethyl-, Dimethyl-äthyl-, Methyl-diäthyl- und Triäthyl-carbinols zeigen ohne weiteres, daß die erhofften Verbindungen nicht entstanden sind<sup>47)</sup>. Doch deuten die Versuche von Adkins und Adams darauf hin, daß das Acetal des *tert.* Butyl-alkohols darstellbar ist<sup>48)</sup>. Diese interessante Verbindung wird aber dabei nicht näher beschrieben. Unsere zahlreichen Versuche, diese Verbindung zu gewinnen, führten nicht zum Ziel. Erwähnenswert ist auch die Stabilität der *tert.* Alkyl-hypochlorite<sup>49)</sup>.

Infolge dieses Tatsachenmaterials scheint es nicht unmöglich, daß das außergewöhnliche Verhalten der *tert.* Alkylester bei ihrer sauren Hydrolyse aus dem Übergang der Angriffstelle der Aufspaltungsreaktion an die ätherartige Bindung des Sauerstoffatoms herrührte. Die Äthernatur des *tert.* Butyl-acetats ist unseres Wissens zum erstenmal von Skrabal bei seinen Hydrolysenversuchen entdeckt worden<sup>50)</sup>.

Skrabal glaubte, daß bei der sauren Hydrolyse der Alkyl-acyl-formale die Moleküle des Substrates teils als Ester-, teils als Acetal-Moleküle hydrolysiert werden und also eine gemischte Hydrolyse vorliegt<sup>51)</sup>. Diese Annahme wurde von Palomaa, gestützt auf die Beziehungen zwischen den Hydrolysengeschwindigkeiten und deren Temperaturkoeffizienten, für möglich gehalten<sup>52)</sup>. Die Verhältniszahlen  $k_{\text{Äthyl-acyl-formal}} : k_{\text{Methyl-acyl-formal}}$  (in allen Fällen, die Formate ausgenommen, etwa 3.5) sprechen dafür, daß diese Geschwindigkeitskonstanten sich auf die reine Acetal-Hydrolyse beziehen. Theoretisch ist das Stattfinden beider Hydrolysenreaktionen nebeneinander gar nicht unmöglich, doch ist der Anteil der verlangsamen Ester-Hydrolyse an der

<sup>42)</sup> Norris u. Rigby, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2099 [1932].

<sup>43)</sup> Menschutkin, A. **197**, 204 [1879].

<sup>44)</sup> Menschutkin, A. **197**, 203 [1879]; Hinshelwood u. Legard, Journ. chem. Soc. London **1935**, 589; vergl. auch Kailan u. Rosenblatt, Monatsh. Chem. **68**, 167 [1936]. <sup>45)</sup> Herold u. Wolf, Ztschr. physik. Chem. (B) **12**, 204 [1931].

<sup>46)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1249 [1929].

<sup>47)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2894 [1930].

<sup>48)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 1370 [1925].

<sup>49)</sup> Chattaway, Journ. chem. Soc. London **123**, 3000 [1923].

<sup>50)</sup> Skrabal u. Hugetz, Monatsh. Chem. **47**, 35 [1926].

<sup>51)</sup> Ztschr. physik. Chem. **103**, 454 [1923].

<sup>52)</sup> B. **67**, 950 [1934].

gemessenen Hydrolysengeschwindigkeit in diesen Fällen unserer Meinung nach unbedeutend<sup>53).</sup>

Eine analoge Frage bezieht sich auf die oben diskutierten Hydrolysenarten der Ester mit verschiedenartigen Alkoholkomponenten. In diesem Falle dürften die theoretisch möglichen Äther- und Ester-Hydrolysenreaktionen an verschiedenen Bindungs-Stellen eines und desselben Sauerstoffatoms erfolgen. Die Frage, ob das Stattfinden solcher katalysierten Nebenreaktionen an demselben Atom möglich ist, ist z. Zt. nicht zu beantworten. Die von Skrabal benutzte „Mittelwert-Methode“ scheint das Problem nicht lösen zu können<sup>54).</sup> Unseres Erachtens ist es aber möglich, die Frage unter Anwendung der Methode von Holmberg<sup>55)</sup> durch Hydrolysenversuche mit gemischten Äthern, deren beide Alkylkomponenten optisch aktiv sind, oder auch unter Zuhilfenahme des Gedankenganges von Polanyi und Szabo<sup>56)</sup> anzugehen.

Der Fall des [Dimethyl-(methoxy-methyl)-carbinol]-acetats zeigt, daß durch eine zweckmäßige Substitution statt der Äther-Hydrolyse die Ester-Hydrolyse eintritt<sup>57).</sup> Wir haben versucht, freilich bisher erfolglos, ein einfaches *tert.* Alkylformiat herzustellen, um zu prüfen, ob es trotz seiner tertiären Alkoholkomponenten infolge der großen Ester-Hydrolysengeschwindigkeit der Formiate als Ester hydrolysiert wird.

Es liegt auf der Hand, daß die Gültigkeit der Auffassung von van't Hoff über die Angriffstelle bei der sauren Ester-Hydrolyse auch in bezug auf die Ester mit primärer oder sekundärer Alkoholkomponenten nur beschränkt ist. Wenn durch eine zweckmäßige Substitution die Geschwindigkeit der Ester-Hydrolyse stark herabgesetzt, die der Äther-Hydrolyse dagegen gesteigert wird, ist es wohl möglich, daß die Äther-Hydrolyse als schnellere die Oberhand gewinnt. Dieser Fall scheint nach den Versuchen von Holmberg bei der sauren Hydrolyse der Äpfel- $\beta$ -lactonsäure verwirklicht zu sein<sup>58).</sup> Die Säure-Unempfindlichkeit ist für die einfachsten  $\beta$ -Lactone<sup>59)</sup> kennzeichnend; die Ester-Hydrolyse der Äpfel- $\beta$ -lactonsäure ist somit erschwert.

Die neuen Verbindungen dieser Untersuchung werden deinnächst in anderem Zusammenhang näher beschrieben.

Bei Ermittlung mehrerer  $k_{25}$ -Werte hat Stud. Aimo Kari uns gute Hilfe geleistet.

Zum Schluß erlauben wir uns, Hrn. Prof. Dr. M. H. Palomaa, dessen Entgegenkommen die Durchführung der Arbeit ermöglichte, unseren besten Dank auszusprechen.

<sup>53)</sup> z. B. wäre der  $k_{25}$ -Wert des Äthyl-acetyl-formials bei der Ester-Hydrolyse etwa 0.004 und bei der sauren Hydrolyse ist in Wirklichkeit  $k_{25} = 0.525$  beobachtet worden. In bezug auf die erwähnte Verhältniszahl 3.5 s. z. B. I. eutner, Monatsh. Chem. **60**, 348 [1932].

<sup>54)</sup> Monatsh. Chem. **63**, 16 [1933]. Dasselbst auch Literaturangaben; Palomaa u. Salonen, B. **67**, 428 [1934]. <sup>55)</sup> B. **45**, 2997 [1912].

<sup>56)</sup> Trans. Faraday Soc. **30**, 508 [1934].

<sup>57)</sup> Palomaa, Salmi, Jansson u. Salo, B. **68**, 304 [1935].

<sup>58)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **88**, 553 [1913] (C. **1919**, 1, 224).

<sup>59)</sup> Johansson, Lunds universitets årskrift. N. F. Avd. 2, Bd. 12, Nr. 8 [1916]; nach Johansson u. Sebelius, B. **51**, 480 [1918].