

**180. Einar J. Salmi und Tauno Suonpää: Untersuchungen über ätherartige Verbindungen, VII. Mitteil.\*): Zum Einfluß der Chloratome auf die Geschwindigkeit der spontanen Wasserverseifung der Ester.**

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

(Eingegangen am 30. August 1940.)

Die Geschwindigkeit der spontanen Wasserverseifung ist nur für verhältnismäßig wenige Ester bestimmt worden. Diese Geschwindigkeit ist meistens so klein, daß ihre Bestimmung sogar bei wäßriger Lösung der Ester ohne Säure- oder Basenzusatz auf Schwierigkeiten stößt, weil auch dabei die Wasserverseifung von der durch die  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen des Wassers verursachten sauren Hydrolyse und alkalischen Verseifung verdeckt wird. Wie von Skrabal betont worden ist<sup>1)</sup>, ist die „Verseifung durch Wasser allein“ mit der spontanen Wasserverseifung nicht zu identifizieren. Obschon auch die Geschwindigkeit der Wasserverseifung eine erhebliche ist, kann sie in gewissen Fällen unbestimmbar sein, was auf die ungünstige Größe der  $k_s$ - und  $k_a$ -Werte dem  $k_w$ -Werte gegenüber zurückzuführen ist<sup>2)</sup>.

Nach den bisherigen Untersuchungen<sup>3)</sup> üben die negativierenden Substituenten der Acylgruppe in Nachbarstellung dem Carbalkoxyl gegenüber einen die Geschwindigkeit der Wasserverseifung vergrößernden Einfluß aus. Diese wird in gewissen Fällen im Verhältnis zu den anderen Hydrolysenarten in dem Maße gesteigert, daß bei den Verseifungsversuchen in wäßriger Lösung des Esters nur die Wasserverseifung bestimmt wird. So verhielten sich z. B. die Ester der Trichloressigsäure<sup>4)</sup>. Durch Bestimmen der  $k_w$ -Werte der Ester mit verschiedenen Alkoholkomponenten wurde gefunden, daß der Einfluß dieser Komponente bei der alkalischen Verseifung und der Wasserverseifung ein auffallend ähnlicher ist<sup>5)</sup>.

In folgendem wird zuerst über Versuche mit Dichloressigsäureester berichtet<sup>6)</sup>. Auch in diesem Falle ist die Wasserverseifung so begünstigt, daß in wäßriger Lösung der Ester die Wasserverseifung in dem Maße die Oberhand hat, daß sie ungestört von der sauren Hydrolyse oder alkalischen Verseifung quantitativ bestimmt werden kann.

Die Versuche wurden in wäßriger Lösung ohne Zusatz von Dioxan zur Vergrößerung des Lösungsvermögens durchgeführt. Das von uns benutzte Verfahren zur Feststellung des Reaktionsfortschrittes durch Titration einzelner Proben des Reaktionsgemisches ist schon früher beschrieben worden<sup>7)</sup>. Als Indicator wurde ein Mischindicator aus Bromthymolblau-Natrium und Phenolrot-Natrium nach Kolthoff, als Titrierbase Diäthylamin angewendet. Die  $k_w$ -Werte wurden nach der monomolekularen Formel  $k = 1/t \times \ln a/(a-x)$  berechnet. Folgende Ester der Dichloressigsäure wurden bei 25° unter-

\* ) VI. Mitteil.: Salmi, B. **72**, 1767 [1939].

1 ) Skrabal u. Zahorka, Monatsh. Chem. **46**, 569 [1926].

2 ) Skrabal, Ztschr. Elektrochem. **33**, 343 [1927].

3 ) Skrabal u. Rückert, Monatsh. Chem. **50**, 382 [1928]; vergl. auch Palomaa, Salmi u. Korte, B. **72**, 790 [1939].

4 ) Palomaa, Salmi u. Korte, B. **72**, 791 [1939].

5 ) Palomaa, Salmi u. Korte, B. **72**, 793 [1939].

6 ) Die Wasserverseifung des Dichloressigsäuremethylesters ist schon früher von Skrabal u. Rückert (Monatsh. Chem. **50**, 380 [1928]) untersucht worden ( $k_w^{25} = 0.00092$ ). Vergl. auch R. Skrabal, Monatsh. Chem. **71**, 302 [1938] ( $k_w^{25} = 0.0013$ ).

7 ) Vergl. z. B. Palomaa, Salmi u. Korte, B. **72**, 795 [1939].

sucht: Methyl(I)-, Äthyl(II)-, Methylglykol(III)- und Äthylenchlorhydrin(IV)-ester. Die Ergebnisse sind in der Tafel 1 angegeben, in der mit  $k_w$  die beobachteten absoluten Geschwindigkeitskonstanten der Wasser-verseifung, mit  $k'_w$  die aus diesen berechneten relativen Konstanten ( $k'_w$  des Äthylesters = 100) und mit  $k''_w$  die entsprechenden relativen Werte der Trichloressigsäure<sup>4)</sup> bezeichnet sind. Die letztgenannten sind in 50 vol.-proz. wäßriger Dioxanlösung ermittelt worden.

Tafel 1.

Alkoholkomponente	$k_w$	$k'_w$	$k''_w$
I. — CH <sub>3</sub> .....	0.00102	308	480
II. — CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> .....	0.000331	<b>100</b>	<b>100</b>
III. — CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .O.CH <sub>3</sub> .....	0.000686	207	275
IV. — CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .Cl .....	0.00220	665	796

Die  $k'_w$ - und  $k''_w$ -Werte zeigen, daß der Einfluß der Alkoholkomponente bei den Estern beider untersuchter Säuren in dem Maße übereinstimmt, daß man von einer gleichbleibenden Einwirkung der Substituenten in der Alkoholkomponente sprechen kann. Früher ist gefunden worden, daß eine derartige Gleichartigkeit der Einwirkung in bezug auf die Alkoholkomponente bei der sauren Hydrolyse der Ester in weitem Umfange besteht<sup>8)</sup>. Auf Grund des sehr beschränkten Versuchsmaterials ist es jedoch nicht möglich, in bezug auf die allgemeine Gültigkeit einer konstanten Einwirkung bei der Wasser-verseifung Näheres zu sagen, zumal da die Acylgruppen der untersuchten Säuren weitgehend analog zusammengesetzt sind. Daß kleine Unterschiede bei den  $k'_w$ - und  $k''_w$ -Werten vorkommen, ist wohl verständlich. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Unterschiede zum großen Teil auf die verschiedenartige Wirkung des Mediums zurückzuführen sind, weil die  $k'_w$ -Werte bei Versuchen in wäßriger Lösung, die  $k''_w$ -Werte in wäßriger Dioxanlösung erzielt wurden. Es wird in anderem Zusammenhang gezeigt werden<sup>9)</sup>, daß die in den obengenannten Lösungen beobachteten Konstanten der alkalischen Ester-verseifung bei weitem nicht eine streng gleichlautende Veränderung aufweisen.

Abweichend von ihrer großen Ähnlichkeit in saurer Hydrolyse werden die Methyl- und Äthylester bei alkalischer Verseifung und bei spontaner Wasserverseifung mit bedeutend verschiedener Geschwindigkeit verseift. Diese Verschiedenheit wird jedoch unter der Voraussetzung verständlich, daß die Angriffstelle der Reaktion bei letztgenannten Verseifungsarten die Doppelbindung der Carbonylgruppe des Carbalkoxyls und bei saurer Hydrolyse die anhydridische Bindung des Kettensauerstoffatoms ist. In jenen Fällen würde der Übergang  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C} = \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C} =$  in der Fernwirkung dem Übergang  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} - \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} -$  entsprechen, und durch diesen wird allgemein eine beträchtliche Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit erzielt<sup>10)</sup>.

Die verschiedenen Angriffstellen der Reaktion bei der spontanen Wasserverseifung und der sauren Hydrolyse werden auch dadurch erkennbar, daß

<sup>8)</sup> Salmi, B. **72**, 1776 [1939].

<sup>9)</sup> Die Frage wird in einer Untersuchung von Salmi u. Korte demnächst näher erörtert werden.

<sup>10)</sup> Vergl. z. B. Ayling, Journ. chem. Soc. London **1938**, 1020.

durch die in der 1.4-Stellung zum Kettensauerstoffatom vorhandenen negativierenden Substituenten, wie Cl und O.CH<sub>3</sub>, bei der Wasserverseifung keineswegs ein relatives Reaktionsminimum, sondern im Gegenteil eine beträchtliche Zunahme der Reaktivität hervorgerufen wird<sup>5,11)</sup>.

Gelte auch bei Wasserverseifung ein relatives Reaktionsminimum, so wäre es bei den Estern der Zusammensetzung R.CO.O.CH<sub>2</sub>.X (X ein negativierender Substituent) zu beobachten. Der Bildung des Minimums wirkt jedoch in diesem Falle der Umstand entgegen, daß die Geschwindigkeit der Wasserverseifung durch den inneren molekularen Spannungszustand gesteigert wird, der seinerseits durch die Anhäufung der negativierenden Substituenten in den Nachbarstellungen erhöht wird.

Da durch die Trichlormethylgruppe in den Trichloressigsäureestern die Wasserverseifung in dem Maße gefördert wird, daß diese Verseifungsart bei den zahlreichen untersuchten Estern immer besonders stark hervortritt, könnte man erwarten, daß durch dieselbe Gruppe in der Alkoholkomponente dieselbe Verseifungsart bei den Estern mit verschiedenen Acylgruppen so weitgehend gefördert würde, daß sie leicht bestimmbar wäre. Leider sind die der nächsten Stellung der Substituenten entsprechenden Ester des Trichlormethylalkohols schwer darstellbar und weisen sicher auch durch die bedeutende Beweglichkeit der Chloratome oder auch durch andere anomale Eigenschaften hervorgerufene störende Nebenreaktionen auf. Somit sind diese Ester zur systematischen Untersuchung der Wasserverseifung weniger geeignet. Weil dagegen das folgende Homologe, Trichloräthanol<sup>12)</sup> und seine Ester, ziemlich leicht rein herstellbar sind, haben wir diese Ester untersucht. Erwartungsgemäß wurde die Wasserverseifung bei ihnen in dem Maße gefördert, daß der Ester der Monochloressigsäure vom Wasser ziemlich schnell bei 35° verseift wurde. Die quantitative Bestimmung der sehr langsam verlaufenden Wasserverseifung des Trichloräthylacetats war unter Anwendung unseres einfachen Verfahrens nicht durchführbar. Die untersuchten Trichloräthanol-ester sind in Wasser so schwerlöslich, daß die Versuche in 50 vol.-proz. wäßriger Dioxanlösung durchgeführt wurden. Unter Anwendung desselben Lösungsmittels und Salzsäure als Katalysatorsäure wurden auch die  $k_s$ -Werte für Acetat (V), Monochloracetat (VI) und Dichloracetat (VII) des Trichloräthanol-esters ermittelt. Zur Ermittlung der beiden Konstanten  $k_w$  und  $k_s$  nebeneinander wurde zuerst der  $k_w$ -Wert in „neutraler“ wäßriger Lösung bestimmt und darauf unter Anwendung verschiedener Säurekonzentrationen  $k = k_s \times H^+ + k_w$ . Durch Abzug des  $k_w$  von  $k$  und durch Reduzieren des erhaltenen  $k_s \times H^+$  auf 1-n. Katalysatorsäure, wurde  $k_s$  erhalten. Da unter Anwendung variiert Säurekonzentrationen gut übereinstimmende  $k_s$ -Werte erzielt wurden, scheint der  $k_w$ -Wert, dessen Anteil in  $k$  erheblicher ist, ziemlich richtig bestimmt worden zu sein. In der Tafel 2 werden die erhaltenen  $k_w$ -Konstanten der Trichloräthanol-ester der Mono- und Dichloressigsäure wiedergegeben.

Tafel 2.

Säurekomponente	$k_w^{25}$	$k_w^{35}$	$k_w^{35} : k_w^{25}$
VI. Cl.CH <sub>2</sub> .CO— . . . . .		0.0000431	
VII. Cl <sub>2</sub> .CH.CO— . . . . .	0.00187	0.00302	1.60

<sup>11)</sup> Palomaa, B. **71**, 480 [1938].

<sup>12)</sup> Dargestellt nach Meerwein u. Schmidt, A. **444**, 233 [1925]; vergl. auch Organic Syntheses **15**, 80 [1935].

Der Temperaturkoeffizient 1.60 ist von gleicher Größe wie die früher bei der spontanen Wasserverseifung der Ester erhaltenen<sup>4)</sup>.

In der Tafel 3 sind die  $k_s$ -Konstanten derselben Ester und auch des Acetats in 50 Vol.-proz. wäßriger Dioxanlösung angegeben.

Tafel 3.

Säurekomponente	$k_s^{25}$	$k_s^{35}$	$k_s^{35}/k_s^{25}$
V. $\text{CH}_3\text{CO}-$ .....	0.00160	0.00384	2.42
VI. $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{CC}-$ .....	0.00270	0.00653	2.42
VII. $\text{Cl}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}-$ .....	0.0122	0.0314	2.58

Die Temperaturkoeffizienten sind von normaler Größe<sup>13)</sup>. Es darf nicht übersehen werden, daß das Chlor auf der Acetylseite auch in diesen Fällen die bedeutende Zunahme der Geschwindigkeit der sauren Esterhydrolyse beeinflusst<sup>14)</sup>.

Früher ist gefunden worden, daß, während die cyclischen Methylenester der  $\alpha$ -Oxy-carbonsäuren einen normalen Estercharakter aufweisen und ohne beobachtete spontane Wasserverseifung hydrolysiert werden, die Äthylidenester derselben Säuren sauer acetalartig hydrolysiert werden und auch eine bedeutende Wasserverseifung aufweisen<sup>15)</sup>. Es lag Anlaß vor, zu untersuchen, wie bei Ersatz der Äthylidengruppe durch die Trichloräthylidengruppe das Hydrolysenbild verändert wird, ob nach der Einführung der negativierenden Substituenten in der Nähe der Angriffstelle der Reaktion Acetalhydrolyse eintritt oder ob der Hydrolysentypus in die Esterhydrolyse verwandelt wird, wie früher in einigen entsprechenden Fällen beobachtet worden ist<sup>16)</sup>. Weiter läßt sich der Trichloräthylidenester der Glykolsäure ohne Schwierigkeit herstellen, obgleich die Darstellung der Methylen- und Äthylidenester dieser Säure nicht gelang<sup>17)</sup>. Dadurch wurde auch das erste Homologe der  $\alpha$ -Oxysäuren in die Untersuchung miteinbezogen. Die Trichloräthylidenester<sup>1)</sup> [folgender Säuren von Typus  $\begin{array}{c} \text{CO}-\text{O} \\ \text{R}_1 \diagup \text{C} \diagdown \text{O} \\ \text{R}_2 \end{array} \text{CH}\cdot\text{CCl}_3$ ] wurden untersucht: Glykolsäure (VIII) ( $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2 = \text{H}$ ), Milchsäure (IX) ( $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ ),  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure (X) ( $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ ) und Methyl-äthyl-glykolsäure (XI) ( $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2$ ). Wegen der Schwerlöslichkeit der Ester in Wasser wurden nur die Verbindungen VIII und IX in wäßriger Lösung, alle aber in der obengenannten wäßrigen Dioxanlösung untersucht:

Tafel 4. Wasserverseifung der Trichloräthylidenester in wäßriger Lösung.

Säurekomponente	$k_w^{25}$	$k_w^{35}$	$k_w^{35}/k_w^{25}$
VIII. Glykolsäure .....	0.00637	0.0119	1.87
IX. Milchsäure .....	0.00355	0.00652	1.84

Die Temperaturkoeffizienten wiesen eine Tendenz zur Vergrößerung auf.

<sup>13)</sup> Vergl. z. B. Salmi, B. **72**, 1770 [1939].

<sup>14)</sup> Skrabal u. Rückert, Monatsh. Chem. **50**, 382 [1928].

<sup>15)</sup> Palomaa, Salmi u. Wallin, B. **68**, 613 [1935].

<sup>16)</sup> Vergl. Salmi, B. **72**, 320 [1939].

<sup>17)</sup> B. **68**, 610 [1935]; Fußn. 10.

Tafel 5.

Wasserverseifung der Trichloräthylidenester in wäßriger Dioxanlösung.

Säurekomponente	$k_w^{25}$	$k_w^{35}$	$k_w^{35}/k_w^{25}$
VIII. Glykolsäure .....	0.000265	0.000622	2.35
IX. Milchsäure .....	0.000112	0.000224	2.00
X. $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure...	0.00000898	0.0000205	2.28
XI. Methyl-äthyl-glykolsäure	0.00000250	0.00000484	1.94

Die Temperaturkoeffizienten der Wasserverseifung lagen in diesem Falle schon bedeutend über den früher bei den acyclischen Estern beobachteten. Bei den entsprechenden cyclischen Äthylidenestern waren die Temperaturkoeffizienten durchschnittlich noch größer als die in der Tafel 5 angegebenen<sup>15)</sup>. Worauf dieses Steigen der Temperaturkoeffizienten bei den cyclischen Estern zurückzuführen ist, können wir auf Grund des gegenwärtigen Versuchsmaterials noch nicht erklären.

Werden die absoluten Geschwindigkeitskonstanten der Wasserverseifung der Äthylidenester denjenigen der Trichloräthylidenester gegenübergestellt, so beobachtet man, daß der Übergang  $\text{CH} \cdot \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH} \cdot \text{CCl}_3$  zu einer bedeutenden Verkleinerung der Konstanten führt (z. B. bei Milchsäure  $k_w^{25}$  0.0222  $\rightarrow$  0.00355). Die Chloratome in dieser Stellung bringen somit nicht das übliche Steigen der Geschwindigkeit der Wasserverseifung mit sich. Diese Verschiedenheit im Verhalten kann auch daher kommen, daß die Trichlormethylgruppe dieser cyclischen Ester nicht nur als Substituent der Alkoholkomponente, sondern auch als ein negativierender Substituent an einer entfernten Stelle der Acylgruppe wirkt.

In der Tafel 6 werden die relativen  $k'_w$ -Werte für Trichloräthylidenester und die für die Äthylidenester aus den früheren Daten<sup>15)</sup> berechneten  $k''_w$ -Werte wiedergegeben (Werte der Milchsäurederivate = 100).

Tafel 6.

Säurekomponente	$k'_w$	$k''_w$
Glykolsäure .....	237	
Milchsäure .....	100	100
$\alpha$ -Oxy-isobuttersäure.....	8.02	15.7
Methyl-äthyl-glykolsäure ....	2.23	8.92

Die relativen Werte stimmen keineswegs gut überein, sie werden jedoch in gleicher Richtung verändert. Die Unstimmigkeit kann wohl darauf zurückgeführt werden, daß die Trichloräthylidengruppe nicht nur als negativierender Substituent der Alkoholkomponente, sondern durch Vermittlung des Brückensauerstoffs auch der Acylkomponente wirksam ist.

Das Verhalten der von uns untersuchten ringförmigen Verbindungen bei der sauren Hydrolyse in 50 vol.-proz. wäßriger Dioxanlösung geht aus den Daten der Tafel 7 hervor.

Tafel 7.

Säurekomponente	$k_s^{25}$	$k_s^{35}$	$k_s^{35}/k_s^{25}$
VIII. Glykolsäure .....	0.00291	0.00743	2.55
IX. Milchsäure .....	0.00186	0.00440	2.37
X. $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure...	0.000179	0.000416	2.31
XI. Methyl-äthyl-glykolsäure		0.000129	

Wie die Temperaturkoeffizienten in der Tafel 7 zeigen, ist die saure Hydrolyse dieser Ester eine Ester- und nicht eine Acetal-hydrolyse<sup>13)</sup>. Hier liegt also wieder der Fall vor, daß die negativierenden Substituenten die Geschwindigkeit einer Reaktion in benachbarter Stellung so erheblich herabsetzen, daß die an der entfernteren Stelle stattfindende Reaktion, die früher infolge ihrer Langsamkeit nicht in Erscheinung trat, jetzt in geringerem Maße verlangsamt erscheint und dadurch vorherrschend wird<sup>16)</sup>.

Aus der Tafel 8 sind die relativen Werte für die *n*-Alkyl-, Methylen-, Äthyliden- und Trichloräthylidenester der untersuchten  $\alpha$ -Oxysäuren ersichtlich. Die zwei erstgenannten und die letztgenannte dieser Ester werden nach dem Temperaturkoeffizienten zu schließen als Ester hydrolysiert. Jedoch weisen die relativen Werte in diesen Fällen keinen einheitlichen Einfluß der Mono- und Dialkylsubstitution in der  $\alpha$ -Stellung auf.

Tafel 8. Die relativen  $k_s$ -Werte der Ester der  $\alpha$ -Oxysäuren bei 25°.

Säurekomponente	<i>n</i> -Alkyl- ester	Methylen- ester	Äthyliden- ester	Trichloräthyl- lidenester
Glykolsäure .....	91.8			169
Milchsäure .....	100	100	100	100
$\alpha$ -Oxy-isobuttersäure .....	33.3	33.2	47.1	9.45
Methyl-äthyl-glykolsäure .....	10.0	9.50	24.3	2.93

Außergewöhnliche Verhältnisse haben uns verhindert, auch die Mono- und Dichloräthylidenderivate der  $\alpha$ -Oxysäuren einer näheren reaktionskinetischen Untersuchung zu unterziehen, obgleich auch diese Verbindungen von uns schon dargestellt worden sind. Die Untersuchung dieser neuen Verbindungen wird demnächst in anderem Zusammenhang näher beschrieben werden.

## 181. Burckhardt Helferich und Horst Grünert: Dimesyl-imid, eine starke Säure.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig].  
(Eingegangen am 14. September 1940.)

Vor einiger Zeit wurde die zufällige Entdeckung des Di-methansulfonyl-imids, abgekürzt Dimesyl-imid ( $\text{CH}_3\cdot\text{SO}_2\text{)}_2\text{NH}$ , mitgeteilt<sup>1)</sup>. Am bequemsten ist diese Substanz zugänglich durch „Mesylieren“ von Ammoniak in der Weise, daß man auf Ammonchlorid in konzentrierter wäßriger Lösung (bzw. Aufschlammung) 2 Mol. Mesylchlorid und 4 Mol. NaOH einwirken läßt.

Wenn ein Imidwasserstoff im Pyrrol, weiter im Succinimid und Phthalimid stark saure Eigenschaften zeigt, so ist die Fähigkeit und Neigung eines solchen Imidwasserstoffs, ein Proton abzugeben, unter dem Einfluß der beiden Mesylgruppen noch erheblich gesteigert. Dimesyl-imid ist eine starke Säure, erheblich stärker als Essigsäure. Messungen mit dem Jonometer bei Zimmertemperatur ergaben für eine  $n_{/10}$ -Lösung des Dimesylimids ein  $p_H$  1.27, für  $n_{/100}$ -Lösung  $p_H$  2.20, für  $n_{/1000}$ -Lösung  $p_H$  3.25<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> A. 545, 178 [1940].

<sup>2)</sup> Für diese Messungen haben wir Hrn. v. Stryk zu danken.