

Anwärmen ist der amorphe Lack wieder zur Krystallisation zu bringen; zwei feste Phasen; nicht kr.-fl.

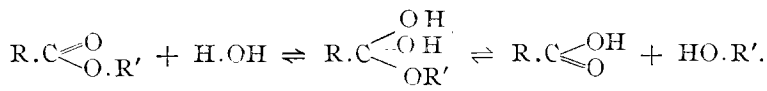
Man erkennt, daß selbst die stark linearen Dialdehyde Terephthalaldehyd und *p*-Azoxybenzaldehyd das Amino-triphenylbenzol nicht zur Bildung kr.-fl. Kondensprodukte zwingen können. Die Dissymmetrie des Amins führt lediglich zu festen Krystallen und zu amorphen Lacken. Im schroffen Gegensatz zum *symm.* Triphenylbenzol steht das isomere lineare Dibiphenyl, dessen *para*-Substitutionsprodukte auf Schritt und Tritt kr.-fl. werden und nicht die geringste Neigung zur Unterkühlung und Lackbildung aufweisen. Diese kr.-fl. Eigenschaften, die schon bei einfachen Diphenyl-Abkömmlingen kräftig hervortreten — das schön krystallisierende und glatt kr.-fest erstarrende Kondensprodukt des *p*-Amino-biphenyls mit Terephthalaldehyd verdampft unzersetzt aus dem kr.-fl. Zustand, ohne amorph zu schmelzen — sollten alle theoretischen Betrachtungen über die Winkelform der Biphenyl-Verkettung und über die Knickung der Biphenyl-Zwischenbindung im Benzidin von vornherein ausschließen.

451. B. W. Tronow und L. W. Ladigina: Über die Haftfestigkeit von organischen Radikalen an Sauerstoff in Äthern.

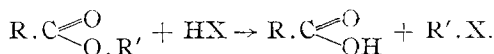
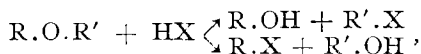
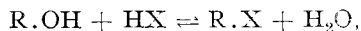
[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Staats-Universität Tomsk.]

(Eingegangen am 10. Juli 1929.)

Über die Frage der Haftfestigkeit von Kohlenwasserstoff- und anderen organischen Radikalen an Sauerstoff gibt es in der bisherigen Literatur nur sehr wenige Arbeiten. Die große Zahl von Untersuchungen über die Hydrolyse von Estern hat zu der uns interessierenden Frage keine direkte Beziehung, weil hier in Harmonie mit dem wahrscheinlichsten Hydrolysen-Schema das Radikal zusammen mit dem daran gebundenen O-Atom austritt:



An solchen Reaktionen, bei denen eine wirkliche Sprengung der Bindung zwischen Sauerstoff und Radikal eintritt, sind vorläufig folgende zu nennen: 1. Einwirkung von Halogenwasserstoffen auf Alkohole¹⁾, Äther²⁾ und Ester³⁾:

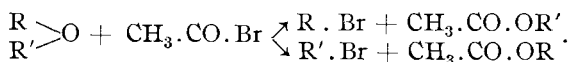


¹⁾ Petrenko-Kritschenko, Bogatsky, Lubman, Ztschr. physikal. Chem. **115**, 289 [1925]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **58**, 215 [1926]; J. F. Norris, M. Watt, R. Thomas, C. **1916**, II 556.

²⁾ R.-D. Silva, Ann. Chim. Phys. [5] **7**, 429 [1876]; W. Lippert, A. **276**, 148 [1893]; A. Michael, Journ. prakt. Chem. [2] **64**, 106 [1901].

³⁾ A. Wurtz, Ann. Chim. Phys. [3] **59**, 174 [1860]; A. Butlerow, A. **118**, 325 [1861]; A. Ladenburg, S. Leverkus, A. **141**, 260 [1867]; H. Gal, A. **135**, 114 [1865]; J. M. Crafts, A. **129**, 50 [1864]; E. Sapper, A. **211**, 178 [1882].

Eingehender untersucht sind nur Alkohole. Als wichtigstes Ergebnis kann man die Feststellung der Regel buchen, daß tertiäre Alkohole schneller als sekundäre reagieren und diese wieder schneller als primäre. Für die Äther und Ester ist die Reaktion fast nur qualitativ untersucht worden; es wurden nur Näherungsregeln über die Richtung des Zerfalls gegeben. 2. Zersetzung von Äthern durch Natriummetall, die von Schorigin⁴⁾ untersucht wurde. Als Resultat seiner Arbeiten gibt dieser Autor eine Reihe nach abnehmender Haftfestigkeit geordneter Radikale: $C_6H_5 > \alpha-C_{10}H_7 > \beta-C_{10}H_7 > C_5H_{11} > C_2H_5 > C_6H_5 \cdot CH_2$. 3. Einwirkung von Säurehaloiden auf Äther⁵⁾:



Versuche wurden nur mit wenigen Äthern angestellt. 4. Addition von tertiären Aminen an Ester. Diese Reaktion verläuft mit merklicher Geschwindigkeit nur bei Estern der starken Mineralsäuren, z. B. $R_3N + R \cdot O \cdot NO_2 \rightarrow R_4N \cdot O \cdot NO_2$. Bis jetzt festgestellt wurde die Reihe nach sinkender Haftfestigkeit geordneter Radikale⁶⁾: $i-C_5H_{11} > C_2H_5 > CH_3$.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der eingehenderen Untersuchung der Spaltung von Äthern durch Bromwasserstoff. Der eine von uns hatte schon in Gemeinschaft mit Mitarbeitern⁷⁾ die Geschwindigkeit dieser Reaktion für einige Äther untersucht, aber die Versuchs-Bedingungen erlaubten keine genaueren quantitativen Vergleiche, auch war das Material nicht planmäßig ausgewählt. Jetzt haben wir uns dazu entschlossen, vor allem die Äther, bei welchen nur eine Bindung gesprengt werden kann, zu untersuchen. Als solche wurden die Äther des Phenols gewählt, da nach Literatur-Angaben⁸⁾ das Phenol-Radikal so fest am Sauerstoff haftet, daß der Diphenyläther sogar bei 250° mit HBr nicht reagiert. Folgende Verbindungen dieses Typus haben wir hergestellt: $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_3H_7$, $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_{11}$ (*cyclo*), $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, $(C_6H_5)_2O$, $CH_2(O \cdot C_6H_5)_2$, $[CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5]_2$, $CH_2(CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5)_2$. Von diesen beschreiben wir 3 Verbindungen näher, über die sich in der Literatur fast keine bzw. gar keine Daten finden.

1. Den *sek.*-Butyl-phenyl-äther erhielten wir aus 65 g ungereinigtem *sek.*-Butylbromid (aus dem Alkohol gewonnen), 11 g Natrium und 55 g Phenol in wenig Äthylalkohol. Nach 11-tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt und das Produkt mit Äther ausgezogen. Es ergab nach Stehenlassen über Natrium bei der Fraktionierung 5.37 g reine Substanz: Sdp.₇₆₃ 195–196°; $d_4^{10} = 0.9505$; $d_4^{15} = 0.9456$; $d_4^{20} = 0.9415$.

⁴⁾ P. P. Schorigin, B. **56**, 176 [1923], **57**, 1627 [1924].

⁵⁾ R. Lidén, C. **1927**, I 1813, **1928**, II 2133.

⁶⁾ B. W. Tronow, I. N. Djakonowa-Schulz, A. N. Kotschnewa, Arbeiten des V. Mendelejew-Kongresses [1928], S. 85.

⁷⁾ B. W. Tronow, I. N. Djakonowa-Schulz, O. I. Guljajewa, N. S. Niki-forowa, Journ. Russ. chem.-phys. Ges. **59**, 545 [1927].

⁸⁾ W. Hoffmeister, B. **3**, 747 [1870].

2. *n*-Hexyl-phenyl-äther, zuerst nur in Mischung mit Hexenyl-phenyl-äther von J. v. Braun⁹⁾ dargestellt und zwar aus [ζ -Jod-*n*-hexyl]-phenyl-äther, J.[CH₂]₆.O.C₆H₅, und Natrium (neben einer großen Menge Dodekamethylen-bis-phenyläther, C₆H₅.O.[CH₂]₁₂.O.C₆H₅). v. Braun ermittelte lediglich die Elementarzusammensetzung des Gemisches. Wir haben diesen Äther aus 35 g C₆H₁₃.Br, 22 g Phenol und 5 g Natrium, in 50 g absol. Isopropylalkohol gelöst, gewonnen, ließen die Mischung 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erwärmten dann 12 Stdn. auf dem Wasserbade; Reinigung wie bei 1). Ausbeute an reinem Produkt 22.4 g (= 59%); Sdp.₇₃₉ 243–243.5°; $d_4^{10} = 0.9271$; $d_4^{15} = 0.9225$; $d_4^{20} = 0.9189$.

3. Einer Angabe von Eijkman¹⁰⁾ zufolge soll Cyclohexyl-phenyl-äther als Nebenprodukt bei Einwirkung von HBr auf rohes, phenol-haltiges Cyclohexanol erhalten worden sein; der Äther schied sich aus Benzol in Krystallen vom Schmp. 121° ab. N. I. Kurssanow¹¹⁾ erhielt diese Verbindung aus Cyclohexanol, Kaliummetall und Jod-benzol in Gegenwart von Kupferpulver. Er beschreibt den Äther als Flüssigkeit: Sdp.₇₅₉ 260–262°; $d_4^{10} = 1.0241$; $d_4^{20} = 1.0077$.

Wir gewannen den Cyclohexyl-phenyl-äther aus 140 g rohem Cyclohexylbromid (aus dem Alkohol gewonnen), 90 g Phenol und 19 g Natrium in Isopropylalkohol. Nach 6-tägigem Stehen und 8-stdg. Erwärmen wurde der Äther ausgezogen und wie die obigen gereinigt. Ausbeute: 5.3 g; Sdp.₇₄₄ 252–254°; $d_4^{10} = 0.9882$; $d_4^{15} = 0.9830$; $d_4^{20} = 0.9795$. Die Abweichung von Kurssanows Werten erklärt sich wahrscheinlich dadurch, daß seinem Präparat Jod-benzol beigemischt war.

Außer den aufgezählten Äthern wurden noch folgende untersucht: (C₂H₅)₂O, (CH₃.CH₂.CH₂)₂O, (CH₃)₂CH.O.CH(CH₃)₂, CH₃.O.CH(CH₃)₂, C₂H₅.O.C(CH₃)₃, CH₂(O.CH₃)₂, CH₃.CH(O.C₂H₅)₂, CH(O.C₂H₅)₃, (C₆H₅CH₂)₂O, C₆H₄(O.CH₃)₂, CH₃.CH:CH.C₆H₄.O.CH₃.

Tabelle 1.

Äther	Konstante (Mittelwert)	Relative Reaktions- geschwin- digkeit	Äther	Konstante (Mittelwert)	Relative Reaktions- geschwin- digkeit
Anisol	0.66×10^{-5}	9.42	Methyl-isopropyl-äther	21×10^{-5}	300
Phenetol	0.27×10^{-5}	3.85	Äthyl- <i>tert.</i> -butyl- „	4800×10^{-5}	68570
Propyl-phenyl-äther ..	0.205×10^{-5}	2.92	Diäthyl-äther	0.45×10^{-5}	6.42
Isopropyl-phenyl- „ ..	2.3×10^{-5}	32.85	Dipropyl- „	2.3×10^{-5}	32.85
Allyl-phenyl- „ ..	10.9×10^{-5}	155.7	Diisopropyl- „	2.2×10^{-5}	31.42
<i>n</i> -Butyl-phenyl- „ ..	0.2×10^{-5}	2.90	Dibenzyl- „	115×10^{-5}	1642
Isobutyl-phenyl- „ ..	0.13×10^{-5}	1.85	Methylal	0.27×10^{-5}	3.85
<i>sek.</i> -Butyl-phenyl- „ ..	1.51×10^{-5}	21.57	Acetal	1.8×10^{-5}	25.71
Isoamyl-phenyl- „ ..	0.16×10^{-5}	2.28	Orthoameisensäure- triäthylester	11×10^{-5}	157
<i>n</i> -Hexyl-phenyl- „ ..	0.07×10^{-5}	1	Resorcin-dimethyl- äther	0.32×10^{-5}	4.57
Cyclohexyl-phenyl- „ ..	0.81×10^{-5}	11.57	Anethol	0.38×10^{-5}	5.42
Benzyl-phenyl- „ ..	570×10^{-5}	8142	Diphenyläther	0.002×10^{-5}	0.03
Methylen-diphenyl- „ ..	0.07×10^{-5}	1			
Äthylen-diphenyl- „ ..	0.26×10^{-5}	3.74			
Trimethylen-diphenyl-	1.86×10^{-5}	26.6			

⁹⁾ J. v. Braun, Müller, B. **39**, 4113 [1906], **42**, 4542 [1909].

¹⁰⁾ J. F. Eijkman, C. **1909**, II 2146.

¹¹⁾ N. I. Kurssanow, Untersuchungen im Gebiet der cyclischen Verbindungen, Moskau 1915.

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit geschah in Eisessig-Lösung. Die Reaktive wurden in äquimolekularen Mengen in Arbeit genommen. Die Bromwasserstoffsäure enthielt 0.06342 bzw. 0.06559 g/ccm HBr. Die Temperatur betrug 18–20°. Die Arbeitsweise war dieselbe wie bei der Untersuchung von B. W. Tronow und N. Ch. Ssibgattullin¹²⁾. Bei zwei in Eisessig schwer löslichen Äthern mußten die Messungen in Toluol-Lösung vorgenommen werden; HBr-Konzentration = 0.03368 g/ccm. Zum Vergleich wurde der Isopropyl-phenyl-äther in beiden Lösungsmitteln untersucht. Die Versuchs-Ergebnisse sind in den Tabellen niedergelegt. Die Konstanten wurden nach der Formel für die bimolekulare Reaktion berechnet. Zum Vergleich der Haftfestigkeiten wurden die Mittelwerte genommen.

Folgerungen:

1. Vergleich der primären, sekundären und tertiären Radikale. $C_6H_5 \cdot O \cdot C_3H_7$: $n = 2.92$, $i = 32.85$; $C_6H_5 \cdot O \cdot C_4H_9$: $n = 2.90$, *sek.* = 21.57; $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_{13}$: $n = 1$, *cyclo* = 11.57; $C_2H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_3 = 68570$.

Die sekundären Radikale werden in allen Fällen vom Sauerstoff etwa 10-mal so schnell abgespalten wie die primären. Vom *tert.*-Butyl mußte leider statt des Phenyl-äthers der Äthyl-äther benutzt werden; aber auch so war deutlich sichtbar, daß das tertiäre Radikal vielmals leichter als die anderen abgespalten wird.

2. Einfluß der Länge der Kette. Bezüglich der Spaltungs-Geschwindigkeit der Phenyläther ordnen sich die normalen primären aliphatischen Radikale in folgender Reihe: CH_3 (9.42) > C_2H_5 (3.85) > C_3H_7 (2.92) > C_4H_9 (2.90) > ... C_6H_{13} (1). Mit der Verlängerung der Kette nimmt die Haftfestigkeit des Radikals am Sauerstoff zu.

3. Einfluß der Verzweigung der Kette. Geschwindigkeit der Spaltung: $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (2.92); $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (1.85); $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (2.90); $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (2.28). Soweit bis jetzt ersichtlich, verzögert eine Gruppe die Reaktion um so stärker, je näher sie der Abspaltungsstelle steht.

4. Einfluß einer doppelten Bindung und des Benzolringes. Der Vergleich des Phenyl-propyl-äthers (2.92) mit Phenyl-allyl-äther (155.7) und Phenyl-benzyl-äther (8142) zeigt, daß der Benzolring, da er durch ein Kettenglied vom Sauerstoff getrennt ist, die Lösung der Bindung erheblich mehr erleichtert als die Doppelbindung.

5. Mangels eines Äthers mit sekundärem Hexylradikal gelang es nicht, den Einfluß des Ringschlusses direkt zu bestimmen. Der Vergleich des Cyclohexyls mit Isopropyl und *sek.*-Butyl einerseits, mit *n*-Hexyl andererseits zeigt, daß dieser Einfluß jedenfalls nicht sehr bedeutend ist.

6. Der Vergleich des Diäthyläthers (relative Reaktionsgeschwindigkeit 6.42) mit Dipropyläther (32.85), Diisopropyläther (31.42) und Methyl-isopropyl-äther (300) gibt keine bestimmten Hinweise auf die Abhängigkeit der Haftfestigkeit von der Natur der Radikale. Die Widersprüche zu den bei den Phenyl-alkyl-äthern beobachteten Gesetzmäßigkeiten lassen sich durch die Annahme erklären, daß die Reaktion in zwei oder sogar drei

¹²⁾ vergl. die auf S. 2850 folgende Arbeit.

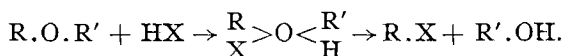
Tabelle 2.

Äther		Konstanten				Mittelwerte der Konstante	Relative Reaktions- geschwin- digkeit
Anisol	Stdn.	24	168	720	—	—	—
	%	2.2	9.2	26.9	—	—	—
	K	0.9×10^{-5}	0.6×10^{-5}	0.5×10^{-5}	—	0.66×10^{-5}	9.42
Phenetol	Stdn.	168	336	720	1440	—	—
	%	3.8	8.2	23.7	20	—	—
	K	0.2×10^{-5}	0.2×10^{-5}	0.5×10^{-5}	0.2×10^{-5}	0.27×10^{-5}	3.85
Propyl-phenyl- äther	Stdn.	720	1440	—	—	—	—
	%	9.8	24.5	—	—	—	—
	K	0.16×10^{-5}	0.25×10^{-5}	—	—	0.205×10^{-5}	2.92
Isopropyl-phenyl T = 0.06342	Stdn.	24	72	168	—	—	—
	%	3.9	17.8	26.1	—	—	—
	K	1.7×10^{-5}	3×10^{-5}	2×10^{-5}	—	2.3×10^{-5}	32.85
Isopropyl-phenyl- T = 0.06559	Stdn.	24	72	720	—	—	—
	%	9	19	37.2	—	—	—
	K	4.1×10^{-5}	3.2×10^{-5}	0.8×10^{-5}	—	2.7×10^{-5}	38.27
Isopropyl-phenyl- (in Toluol) T = 0.02702	Stdn.	24	24	168	168	—	—
	%	7	11.8	37.7	35.9	—	—
	K	3.1×10^{-5}	5×10^{-5}	5.7×10^{-5}	3.3×10^{-5}	4.2×10^{-5}	60
Allyl-phenyl-	Stdn.	24	72	168	—	—	—
	%	30.3	41.2	45.7	—	—	—
	K	18×10^{-5}	9.7×10^{-5}	5×10^{-5}	—	10.9×10^{-5}	155
n-Butyl-phenyl-	Stdn.	336	720	1440 ¹	—	—	—
	%	6.2	12.6	21.9	—	—	—
	K	0.19×10^{-5}	0.23×10^{-5}	0.19×10^{-5}	—	0.2×10^{-5}	2.90
Isobutyl-phenyl-	Stdn.	168	720	1440	—	—	—
	%	1.9	5.8	23	—	—	—
	K	0.11×10^{-5}	0.08×10^{-5}	0.20×10^{-5}	—	0.13×10^{-5}	1.85
sek.-Butyl-phenyl-	Stdn.	24	72	168	504	—	—
	%	3.7	13.6	17.3	34	—	—
	K	1.60×10^{-5}	2.18×10^{-5}	1.24×10^{-5}	1.04×10^{-5}	1.51×10^{-5}	21.57
Isoamyl-phenyl-	Stdn.	168	720	1440	—	—	—
	%	1.8	10	25	—	—	—
	K	0.1×10^{-5}	0.15×10^{-5}	0.23×10^{-5}	—	0.16×10^{-5}	2.28
n-Hexyl-phenyl-	Stdn.	168	336	696	1032	—	—
	%	1.3	2.6	3.3	6.9	—	—
	K	0.077×10^{-5}	0.079×10^{-5}	0.061×10^{-5}	0.079×10^{-5}	0.07×10^{-5}	1
Cyclohexyl-phenyl-	Stdn.	72	168	504	—	—	—
	%	5.4	11.4	31.1	—	—	—
	K	0.79×10^{-5}	0.76×10^{-5}	0.89×10^{-5}	—	0.81×10^{-5}	11.57
Benzyl-phenyl-	Min.	5	10	60	—	—	—
	%	5.3	8.5	35.8	—	—	—
	K	682×10^{-5}	557×10^{-5}	482×10^{-5}	—	570×10^{-5}	8142
Methylen- diphenyl-	Stdn.	504	720	864	—	—	—
	%	4.2	4.7	5.4	—	—	—
	K	0.086×10^{-5}	0.068×10^{-5}	0.066×10^{-5}	—	0.07×10^{-5}	1
Äthylen- diphenyl-	Stdn.	168	336	720	—	—	—
	%	11.6	13	13.3	—	—	—
	K	0.79×10^{-5}	0.44×10^{-5}	0.21×10^{-5}	—	0.48×10^{-5} in Toluol	—
						0.26×10^{-5} in Essigsäure	3.74

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Äther	Konstanten					Mittelwerte der Konstante	Relative Reaktionsgeschwindigkeit
	Stdn.						
Trimethylen-diphenyl-	Stdn.	24	120	720	—	3.4×10^{-5}	—
	%	7.5	14.2	79.9	—	in Toluol	—
	K	3.37×10^{-5}	1.37×10^{-5}	5.55×10^{-5}	—	in Essigsäure	26.6
Methyl-isopropyl-	Stdn.	3	6	24	—	—	—
	%	7.8	12.5	23.2	—	—	—
	K	28.2×10^{-5}	23.8×10^{-5}	12×10^{-5}	—	21×10^{-5}	300
Äthyl- <i>tert.</i> -butyl-	Min.	5	15	30	—	—	—
	%	42.9	44.7	52	—	—	—
	K	9016×10^{-5}	3233×10^{-5}	2167×10^{-5}	—	4800×10^{-5}	68570
Diäthyl-	Stdn.	51	168	720	888	—	—
	%	3.2	9.2	17.1	20.1	—	—
	K	0.64×10^{-5}	0.60×10^{-5}	0.28×10^{-5}	0.28×10^{-5}	0.45×10^{-5}	6.42
Dipropyl-	Stdn.	24	96	168	—	—	—
	%	7.5	17.8	21.8	—	—	—
	K	3.3×10^{-5}	2.2×10^{-5}	1.6×10^{-5}	—	2.3×10^{-5}	32.85
Diisopropyl-	Stdn.	6	24	72	170	—	—
	%	1.6	5.4	16.2	25	—	—
	K	2.7×10^{-5}	1.54×10^{-5}	2.69×10^{-5}	1.96×10^{-5}	2.2×10^{-5}	31.42
Dibenzyl-	Stdn.	$\frac{1}{2}$	1	—	—	—	—
	%	5.2	11.6	—	—	—	—
	K	109×10^{-5}	129×10^{-5}	—	—	115×10^{-5}	1642
Methylal	Stdn.	96	168	696	888	—	—
	%	3.2	5.8	12.1	15.1	—	—
	K	0.34×10^{-5}	0.36×10^{-5}	0.19×10^{-5}	0.20×10^{-5}	0.27×10^{-5}	3.85
Acetal	Stdn.	144	144	168	—	—	—
	%	12.1	19.4	33.3	—	—	—
	K	0.85×10^{-5}	1.67×10^{-5}	2.97×10^{-5}	—	1.8×10^{-5}	25.71
Orthoameisen-säure-tri-äthylester	Stdn.	6	24	168	—	—	—
	%	11.5	19.4	22	—	—	—
	K	21×10^{-5}	9.4×10^{-5}	1.7×10^{-5}	—	11×10^{-5}	157
Resorcin-dimethyl-äther	Stdn.	48	72	576	744	—	—
	%	2	3.1	9.3	17.3	—	—
	K	0.42×10^{-5}	0.44×10^{-5}	0.17×10^{-5}	0.28×10^{-5}	0.32×10^{-5}	4.57
Anethol	Stdn.	168	720	—	—	—	—
	%	5.9	23	—	—	—	—
	K	0.37×10^{-5}	0.40×10^{-5}	—	—	0.38×10^{-5}	5.42
Diphenyläther		—	—	—	—	0.002×10^{-5}	0.03?

Stufen verläuft: zuerst Bildung einer Oxoniumverbindung, darauf die eigentliche Spaltung:



Bei den primären Radikalen müßte die Addition von HBr leichter erfolgen, aber die folgende Spaltung schwieriger als bei der sekundären; als Resultat ergäbe sich die von uns wahrgenommene Unregelmäßigkeit. Bei den Phenyl-

äthern ist die Fähigkeit des Sauerstoffs zur Bildung von Additionsprodukten so stark durch den Benzolring abgeschwächt, daß das auf der anderen Seite stehende Radikal nur noch einen sehr geringen Einfluß ausüben kann. Deshalb hängen hier die Unterschiede in der Geschwindigkeit der Molekül-Spaltung fast nur von der zweiten Stufe der Reaktion ab.

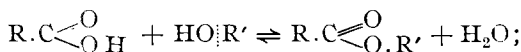
7. Die Phenyläther mit zweiwertigen Radikalen $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ (1), $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ (3.74), $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ (26.6) werden um so schwerer gespalten, je näher die Benzolringe einander stehen.

8. Bei den Acetalen $CH_2(O \cdot CH_3)_2$ (3.85) und $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ stehen die Reaktionsgeschwindigkeiten etwa im selben Verhältnis wie bei den Äthern mit den gleichen Radikalen. Orthoameisensäure-triäthylester (157) wurde wesentlich schneller zerlegt.

452. B. W. Tronow und N. Ch. Ssibgatullin: Über die Haftfestigkeit von Kohlenwasserstoff-Resten an Sauerstoff in Essigsäure-Estern.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Staats-Universität Tomsk.]
(Eingegangen am 10. Juli 1929.)

Für den Reaktions-Mechanismus der Esterifizierung bzw. der Ester-Hydrolyse wurde bis jetzt folgendes Schema als plausibelstes angesehen, z. B. für eine Carbonsäure:



jedoch nötigte eine ganze Reihe von Tatsachen, die z. T. längst bekannt sind, dazu, die Richtigkeit dieser Erklärung in Zweifel zu ziehen. Hierher gehört z. B. der von Viktor Meyer entdeckte scharfe Unterschied im Einfluß sterischer Hinderungen auf die Esterifizierung substituierter Benzoesäuren durch Einwirkung von Alkoholen in Gegenwart von HCl, oder durch Einwirkung von Halogenalkylen auf die Silbersalze der Säuren¹⁾. Unverständlich ist auch die Verschiedenheit in der relativen Esterifizierungs-Geschwindigkeit bei primären, sekundären und tertiären Alkoholen durch starke und durch schwache Säuren. Vergleicht man die Versuchs-Ergebnisse von N. A. Menshutkin²⁾ an Essigsäure, A. Michael³⁾ an Trichlor-essigsäure und P. I. Petrenko-Kritschenko⁴⁾ an Chlorwasserstoff, so ergibt sich

	Relative Esterifizierungs-Geschwindigkeit		
	Essigsäure	Trichlor-essigsäure	HCl
Benzylalkohol	100	100	100
Diphenyl-carbinol	58	15.09	1600
Triphenyl-carbinol	16.4	24.2	7656

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Estern ändert sich im allgemeinen parallel mit der Esterifizierungs-Geschwindigkeit. L. Smith und

¹⁾ V. Meyer, *Sudborough*, B. **27**, 1586 [1894].

²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **9**, 346 [1877], **11**, 24 [1879], **18**, 355 [1886], **19**, 623 [1887], **23**, 263 [1891], **29**, 444 [1897].

³⁾ B. **42**, 3159 [1909].

⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. **115**, 289; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **58**, 215 [1926].