

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.

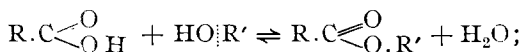
7. Die Phenyläther mit zweiwertigen Radikalen $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ (1), $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ (3.74), $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ (26.6) werden um so schwerer gespalten, je näher die Benzolringe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

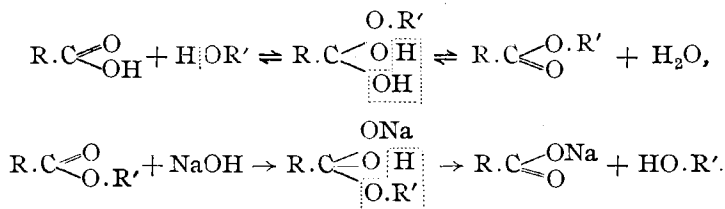
³⁾ B. **42**, 3159 [1909].

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

H. Olsson⁵⁾ fanden für die Hydrolyse der Essigsäure-ester durch wäßrige Natronlauge folgende Geschwindigkeitskonstanten:

Methylester	7.84	<i>n</i> -Butylester	3.93
Äthylester	4.57	Isobutylester	3.54
Propylester	4.23	<i>sek.</i> -Butylester	0.816
Isopropylester	1.26	<i>tert.</i> -Butylester	0.081

Alle diese Widersprüche finden eine Erklärung, wenn man ein ganz anderes Reaktionsschema annimmt: In der ersten Stufe Addition eines Moleküles Alkohol bzw. Wasser oder Alkali an die Doppelbindung zwischen C und O (bei Carbonsäuren und ihren Estern), in der zweiten Stufe Abspaltung eines Moleküles Wasser aus 2 Hydroxylresten bzw. eines Moleküles Alkohol aus OH und OR



Dieses von L. Henry⁶⁾ vorgeschlagene und von R. Wegscheider⁷⁾ gestützte Schema wurde in den letzten Jahren in den Arbeiten mehrerer Autoren⁸⁾ diskutiert. Ein solcher Reaktions-Mechanismus macht die Werte obiger Tabelle völlig verständlich. Bei der Esterifizierung der Essigsäure wird die Doppelbindung der Säure aufgerichtet, während vom Alkohol zunächst das Hydroxyl-Wasserstoffatom abgespalten wird. Es erscheint natürlich, daß unter diesen Bedingungen die Alkohole mit beweglichstem Wasserstoff am schnellsten esterifiziert werden, d. h. die primären⁹⁾, etwas langsamer die sekundären und am langsamsten die tertiären. Bei Anwendung von Halogenwasserstoffsäuren wird die Hydroxylgruppe ganz abgelöst, welche am leichtesten bei den tertiären Alkoholen und am schwierigsten bei den primären zu entfernen ist. Es ist zu erwarten, daß bei der Trichlor-essigsäure die Reaktion in beiden möglichen Richtungen verläuft.

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns die Aufgabe gestellt, die Spaltung der Ester durch ein solches Reaktiv zu untersuchen, das bekanntermaßen den Kohlenwasserstoffrest vom Sauerstoff löst, also die Haftfestigkeit einer ganz bestimmten Bindung zu ermitteln erlaubt. Als solches Reaktiv wählten wir, wie schon Petrenko-Kritschenko für die Alkohole, Halogenwasserstoff; da wir aber beabsichtigten, die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur auszuführen, benutzten wir den energischer wirkenden Bromwasserstoff. Als praktisches Lösungsmittel erwies sich Eisessig; als Ester wurden naturgemäß die der Essigsäure benutzt.

⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. **118**, 99 [1925].

⁶⁾ B. **10**, 2042 [1877].

⁷⁾ B. **28**, 1468, 3127 [1895]; Monatsh. Chem. **16**, 136 [1895], **18**, 629 [1897]; B. **29**, 2301 [1896].

⁸⁾ W. M. Dehn, R. E. Merling, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2646; C. **1918**, II 188; Ch. Prévost, C. **1928**, I 672; B. W. Tronow, L. N. Djakonowa-Schulz, O. N. Gul'ajewa, N. S. Nikiforowa, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **59**, 545; C. **1928**, I 1016.

⁹⁾ J. F. Norris, A. A. Ashdown, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 837; C. **1925**, II 29.

Die quantitativen Verhältnisse der Zerlegung von Estern durch Halogenwasserstoffsäuren sind bereits von verschiedenen Forschern studiert worden¹⁰⁾, am eingehendsten von E. Sapper¹¹⁾. Dieser sättigte die zu untersuchenden Verbindungen mit gasförmigem Halogenwasserstoff und bestimmte die gebildeten Produkte; er fand, daß in Verbindung mit dem Halogen stets das Alkohol-Radikal abgespalten wird. Der eine von uns hat in Gemeinschaft mit Mitarbeitern¹²⁾ die Geschwindigkeit der Zersetzung ebenfalls mit Bromwasserstoff gemessen, aber in zu konzentrierten Lösungen, so daß nur ganz ungenaue Resultate erhalten wurden.

Wir haben 20 Ester untersucht, 10 von ihnen (die Essigsäure-ester des Propyls, Isopropyls, Allyls, *n*-Butyls, Isobutyls, *sek.*-Butyls, *tert.*-Butyls, *n*-Hexyls, Cyclohexyls, β -Phenäthyls) wurden durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf die entsprechenden Alkohole in Gegenwart von wasser-freiem Natriumacetat dargestellt. Die Ausbeuten lagen zwischen 42% (Trimethyl-carbinol) und 97%. Die Darstellung des *tert.*-Amylesters gelang auf diese Weise nicht; er mußte nach der Vorschrift von Kondakow¹³⁾ aus Amylen, Essigsäure und Zinkchlorid dargestellt werden. Die übrigen Ester wurden teils aus Halogenalkyl und essigsauren Salzen erhalten, teils wurden Kahlbaumsche Präparate benutzt, die vor den Versuchen destilliert worden waren. Die Bromwasserstoffsäure wurde durch Verdünnung der Kahlbaumschen, bei 0° gesättigten Säure mit Eisessig dargestellt; ihr Titer betrug 0.0638 bzw. 0.0655 (in der am Schluß dieser Arbeit befindlichen Tabelle ist bei den einzelnen Versuchen angegeben, mit welcher Konzentration gearbeitet wurde).

Die Arbeit wurde bei Temperaturen zwischen 18° und 21° ausgeführt. Die Versuche wurden in zugeschmolzenen Reagensgläsern angesetzt; zu der abgewogenen Menge des Esters wurde die äquimolekulare Menge Bromwasserstoffsäure auf 0.01 ccm genau zugesetzt. Nach Ablauf bestimmter Zeitspannen wurden die Gläser geöffnet und die nicht in Reaktion getretene Menge HBr quantitativ (durch Fällung als AgBr) bestimmt. Die Genauigkeit war zwar geringer als bei direkter Bestimmung der in Reaktion getretenen Menge Substanz, die Anwendung einer bequemeren Methode war jedoch nicht möglich.

Die Resultate sind in folgender Tabelle niedergelegt.

Esster	Konstante	Relat. Geschwindigkeit d. Abspaltung
	(Mittelwert) $\times 10^5$	
Isobutyl-acetat	0.08	1
β -Phenäthyl-acetat	0.17	2.1
Isoamyl- „	0.4	5
Cyclohexyl- „	0.42	5.25
<i>n</i> -Butyl- „	0.48	6
<i>n</i> -Hexyl- „	0.6	7.5
Propyl- „	0.72	9

¹⁰⁾ A. Wurtz, Ann. Chim. Phys. [3] **59**, 174 [1860]; A. M. Butlerow, A. **118**, 325 [1861]; A. Ladenburg, J. Leverkusen, A. **141**, 260 [1867]; H. Gal, A. **135**, 114 [1865]; J. M. Crafts, A. **129**, 50 [1864].

¹¹⁾ A. **211**, 178 [1882].

¹²⁾ B. W. Tronow, L. N. Djakonowa-Schulz, O. N. Guljajewa, N. S. Niki-forowa, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **59**, 545; C. **1928**, I 1016.

¹³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **25**, 451 [1893].

Ester	Konstante (Mittelwert) $\times 10^{-5}$	Relat. Ge- schwindigk. d. Abspaltung
<i>sek.</i> -Butyl - acetat	0.81	10
Isopropyl- „	0.88	11
Äthyl- „	0.9	11.25
Methyl- „	5.2	65
Allyl- „	21.3	391.6
<i>tert.</i> -Butyl- „	107700	1962000
<i>tert.</i> -Amyl- „	158000	2880000
Benzyl- „	113.2	2062
Äthylendiacetat	111.5	1010
Trimethylendiacetat	14.3	61.9
Propylendiacetat	105.5	948.7
Triacetin	751.6	4537
Phenylacetat	—	0

In dieser Tabelle sind die relativen Geschwindigkeiten der Reaktion aufgenommen, bezogen auf die Konstante des Isobutylesters = 1, da diese den kleinsten Wert besitzt. Da es bei schnell reagierenden Estern nicht gelingt, den Beginn des Prozesses zu verfolgen (z. B. ergab der *tert.*-Amylester auf einmal fast 57%), so wurden diese zunächst mit dem Benzylester verglichen und die so erhaltenen Verhältnisse auf den Isobutylester umgerechnet.

Schlußfolgerungen.

1. Einfluß der Länge der Kette.

Methylester	relat. Reakt.-Geschwindigk.	... 65.0
Äthylester	„ „	... 11.25
Propylester	„ „	... 9.0
<i>n</i> -Butylester	„ „	... 6.0
<i>n</i> -Hexylester	„ „	... 7.5

Je länger die Kohlenstoffkette wird, desto größer ist die Haftfestigkeit der Alkylreste am Sauerstoff bei der Spaltung. Für den Hexylester wurde jedoch eine etwas geringere Haftfestigkeit erhalten; ohne Untersuchung der Ester mit noch längerer Kette ist dies nur schwer zu erklären. Vielleicht wird sich eine gewisse Periodizität herausstellen, vielleicht erweist sich aber diese Anomalie einfach als zufällig.

2. Einfluß der Verzweigung der Kette.

Propyl	... 9	<i>n</i> -Butyl	... 6
Isobutyl	... 1	Isoamyl	... 5

Die Haftfestigkeit der Alkylreste an Sauerstoff ist bei den Estern mit verzweigter Kette größer als bei den normalen Estern.

3. Einfluß der Stellung des Säure-Restes in der Kette.

Propyl 9	<i>sek.</i> -Butyl	... 10
Isopropyl 11	<i>tert.</i> -Butyl	... 1962000
<i>n</i> -Butyl 6	<i>tert.</i> -Amyl	... 2880000

Die Haftfestigkeit der Alkylreste an Sauerstoff ist am größten bei den primären Estern, etwas geringer bei den sekundären, dagegen ganz gering bei den tertiären.

Essigsäure-ester	Titer	1	2	3	4	$K \times 10^{-5}$	Relative Reaktionsgeschwindigkeit
Methyl	0.0655	$K = 6.7 \times 10^{-5}$ % = 13.88 24 Stdn.	5.3×10^{-5} 27.47 72	3.6×10^{-5} 38.0 168	—	5.2 —	66 —
Äthyl.	0.0655	$K = 1.6 \times 10^{-5}$ % = 10.25 72 Stdn.	0.6×10^{-5} 12.0 216	0.5×10^{-5} 27.4 744	—	0.9	11.25
Propyl	0.0655	$K = 0.81 \times 10^{-5}$ % = 5.52 72 Stdn.	0.9×10^{-5} 13.15 168	0.45×10^{-5} 24.45 720	—	0.72	9
Isopropyl	0.0655	$K = 0.97 \times 10^{-5}$ % = 6.56 72 Stdn.	1.17×10^{-5} 16.45 168	0.49×10^{-5} 29.0 720	—	0.88	11
<i>n</i> -Butyl	0.0655	$K = 0.53 \times 10^{-5}$ % = 9.2 192 Stdn.	0.66×10^{-5} 18.0 332	0.37×10^{-5} 21.28 720	0.35 $\times 10^{-5}$ 33.82 1416	0.48	6
Isobutyl	0.0655	$K = 0.087 \times 10^{-5}$ % = 6.47 792 Stdn.	0.07×10^{-5} 8.27 1416	—	—	0.08	1
<i>sek.</i> -Butyl	0.0638	$K = 0.92 \times 10^{-5}$ % = 6.21 72 Stdn.	0.7×10^{-5} 10.79 169	—	—	0.81	10
Isoamyl.	0.0655	$K = 0.6 \times 10^{-5}$ % = 8.82 168 Stdn.	0.3×10^{-5} 16.2 720	0.2×10^{-5} 25.15 1440	—	0.4	5
<i>n</i> -Hexyl	0.0655	$K = 0.69 \times 10^{-5}$ % = 4.73 72 Stdn.	0.58×10^{-5} 9.98 192	0.52×10^{-5} 27.86 744	—	0.6	7.5
Cyclohexyl	0.0655	$K = 0.49 \times 10^{-5}$ % = 7.56 168 Stdn.	0.51×10^{-5} 12.15 384	0.25×10^{-5} 26.41 1416	—	0.42	5.25
β -Phenyl-äthyl	0.0641	$K = 0.22 \times 10^{-5}$ % = 4.0 192 Stdn.	0.15×10^{-5} 9.89 720	0.15×10^{-5} 17.13 1416	—	0.17	2.1
Benzyl.	0.0655	$K = 195 \times 10^{-5}$ % = 8.9 30 Min.	150×10^{-5} 12.17 1 Stde.	149×10^{-5} 30.89 3 Stdn.	—	165	2062
Benzyl.	0.0655	$K = 150 \times 10^{-5}$ % = 12.17 1 Stde.	149×10^{-5} 30.89 3 Stdn.	98×10^{-5} 37.0 6 Stdn.	56×10^{-5} 57.33 24 Stdn.	113.2	1
Allyl	0.0641	$K = 33.6 \times 10^{-5}$ % = 9.17 3 Stdn.	13.3×10^{-5} 49.0 72 Stdn.	16.9×10^{-5} 69.58 168 Stdn.	—	21.3	0.19
Äthylendiacetat	0.0641	$K = 182 \times 10^{-5}$ % = 15.54 1 Stde.	70.5×10^{-5} 17.47 3 Stdn.	82×10^{-5} 66.3 24 Stdn.	—	111.5	0.49
Propylendiacetat	0.0641	$K = 173.9 \times 10^{-5}$ % = 14.82 1 Stde.	92.8×10^{-5} 21.78 3 Stdn.	49.8×10^{-5} 52.16 24 Stdn.	—	105.5	0.46

Essigsäure-ester	Titer	1	2	3	4	$K \times 10^{-5}$	Relative Reaktionsgeschwindigkeit
Trimethylen-diacetat	0.0641	$K = 22 \times 10^{-5}$ % = 6.18 3 Stdn.	12×10^{-5} 22.99 24 Stdn.	9×10^{-5} 40.62 72 Stdn.	—	14.3	0.06
Triacetin	0.0655	$K = 1121 \times 10^{-5}$ % = 21.9 15 Min.	746.9×10^{-5} 27.19 30 Min.	387×10^{-5} 53.88 3 Stdn.	—	751.6	2.2
tert.-Butyl	0.0641	$K = 107.740 \times 10^{-5}$ % = 47.3 $\frac{1}{2}$ Min.	—	—	—	107700	951.7
tert.-Amyl	0.0638	$K = 158082 \times 10^{-5}$ % = 56.87 $\frac{1}{2}$ Min.	—	—	—	158000	1396
Phenyl		0 % 13 Monate	—	—	—	—	—

4. Einfluß der Doppelbindung und des Benzolringes.

Propyl	9	β -Phenäthyl	2.1
Allyl	391.6	Methyl	65
Phenyl	0	Äthyl	11.25
Benzyl	2062.5		

Die Doppelbindung hat also im vorliegenden Falle die Haftfestigkeit erniedrigt. Ein unmittelbar an Sauerstoff gebundener Benzolring haftet außerordentlich fest, wenn jedoch derselbe Phenylrest in einer Methylgruppe Wasserstoff substituiert, lockert er die Bindung dieser Methylgruppe an Sauerstoff sehr. Ist der Phenylrest vom Sauerstoff durch zwei Methylgruppen getrennt, so macht er die Bindung wieder fester. Eine solche Periodizität ist ganz analog der bei den Halogenverbindungen $C_6H_5 \cdot Cl$, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl$, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$ beobachteten.

5. Einfluß der Anhäufung und der relativen Stellung der sauren Reste in den Estern.

Äthylacetat	11.25	Propylendiacetat	948.9
Äthylendiacetat	1010	Trimethylen-diacetat	61.9
Propylacetat	9	Triacetin	4537

Die Ester der zweiwertigen Alkohole werden leichter gespalten als die entsprechenden der einwertigen Alkohole. Die Haftfestigkeit der Alkylreste ist bei den zweiwertigen Alkoholen ebenfalls abhängig von der Stellung der Säure-Reste; wenn sie benachbart (in α -Stellung) stehen, ist die Haftfestigkeit geringer als in β -Stellung. Die Anhäufung von Säure-Resten vermindert die Haftfestigkeit.

Diese Arbeit gibt also, abgesehen von einer Reihe anderer Schlußfolgerungen, eine vollkommen schlüssige Antwort auf die uns interessierende Hauptfrage des Reaktions-Mechanismus der Esterifizierung und der Ester-Hydrolyse. Tertiäre Radikale werden viel schneller als sekundäre abgespalten, dagegen primäre noch etwas langsamer. Die Folge, welche die

nach ihrer Haftfestigkeit an Sauerstoff geordneten Alkylreste ergeben, ist genau umgekehrt wie die derselben Radikale, geordnet nach der Beständigkeit ihrer Ester gegenüber der Hydrolyse. Dies darf als starke Stütze der Richtigkeit des Carbonyl-Schemas der Esterifizierung und Hydrolyse gelten.

453. Joseph Loevenich, Hanny Fremdling und Matthias Föhr: Über α - und β -Selen-Abkömmlinge des Naphthalins.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Köln.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1929.)

Von den α - und β -Selenverbindungen des Naphthalins sind nur recht wenige dargestellt und in der Literatur beschrieben. So gewann vor allen Dingen Taboury¹⁾ das α -Seleno-naphthol, indem er auf α -Naphthylmagnesiumbromid in einer Kohlensäure-Atmosphäre graues Selen einwirken ließ. Weit schwieriger gestaltet sich die Darstellung des β -Seleno-naphthols, da ja bekanntlich das β -Brom-naphthalin mit Magnesium keine Grignardsche Reaktion eingeht. Erschwerend tritt bei seiner Darstellung noch hinzu, daß es beim Reinigen durch Umkrystallisieren aus organischen Lösungsmitteln wie Alkohol sich sehr schnell zu dem β , β' -Dinaphthyl-diselenid oxydiert. Auch die Reduktion letzterer Verbindung ließ sich nur sehr schwer erreichen, und zwar in alkalischer Lösung durch Traubenzucker. Das β , β' -Dinaphthyl-diselenid wurde bereits früher von Krafft und Lyons²⁾ in allerdings nur sehr schlechter Ausbeute erhalten. Zur Darstellung des β -Seleno-naphthols wurden von uns verschiedene Wege eingeschlagen. Zunächst wurde das β -Seleno-cyannaphthyl dargestellt, indem wir Seleno-cyankalium auf diazotiertes β -Naphthylamin einwirken ließen. Dieses β -Seleno-cyannaphthyl ließ sich einerseits durch Kochen mit mäßig konzentrierter Salpetersäure oxydieren zur β -Naphthalin-seleninsäure, andererseits aber durch Natronlauge in alkohol. Lösung unter Zusatz von etwas Traubenzucker, um eine evtl. Oxydation des entstehenden Seleno-naphthols zu vermeiden, verseifen. Im Gegensatz zum α -Seleno-naphthol, das flüssig ist, bildet das β -Seleno-naphthol kleine, gelbe Krystalle vom Schmp. 72—74°. Dann ließ sich das β -Seleno-naphthol auch darstellen durch Reduktion der β -Naphthalin-seleninsäure in alkalischer Lösung mit Traubenzucker.

Das α - sowie das β -Seleno-naphthol wurden von uns zunächst durch Darstellung einiger Salze, wie Silber-, Blei- und Kupfersalze, charakterisiert, Verbindungen, die teilweise intensiv gefärbt sind. Weiterhin stellten wir die entsprechenden Äther dar, die beim α -Seleno-naphthol Flüssigkeiten waren, während sie beim β -Seleno-naphthol niedrigschmelzende feste Verbindungen bildeten. Durch Oxydation dieser Äther gelangten wir zu den entsprechenden Selenonen. Weiterhin wurden dann noch verschiedene Kondensationsreaktionen von Aldehyden und Ketonen, sowie deren Abkömmlingen mit den Seleno-naphtholen untersucht und hierbei festgestellt, daß sich normale Seleno-mercaptale bzw. -mercaptole herstellen ließen.

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **29**, 761 [1909].

²⁾ B. **27**, 1776 [1894].