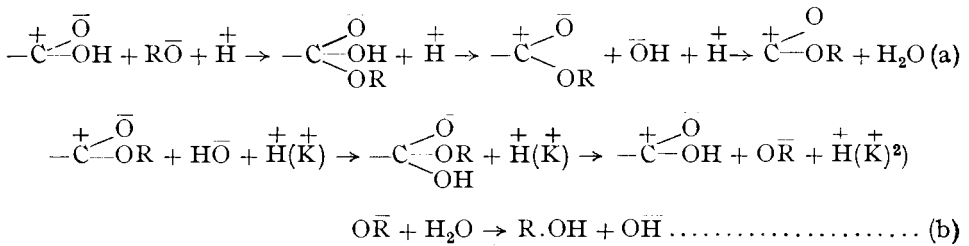


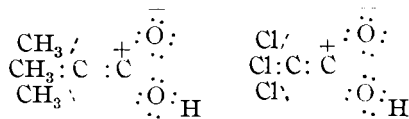
19. Julius v. Braun und Friedrich Fischer: Beiträge zur Kenntnis der sterischen Hinderung, VII. Mitteil.: Veresterung und Verseifung vom Standpunkt der elektronischen Theorie der Bindung.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 15. Dezember 1932.)

Die Schwierigkeit, mit der mehrfach in nächster Nähe zum Carboxyl alkylierte Säuren, z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, verestert, und mit der ihre Ester bzw. Amide verseift werden, wird gewöhnlich rein räumlich gedeutet. Vom Standpunkt der elektronischen Auffassung der Bindung tritt nun zu dieser einen Deutungs-Möglichkeit noch eine zweite hinzu, die auf dem semi-polaren Charakter der Doppelbindung in der Carbonylgruppe beruht. Für die Veresterung und alkalische Ester-Verseifung kann man nämlich heute mit sehr großer Wahrscheinlichkeit die Formulierungen (a) und (b) annehmen¹⁾:



und da darin das Primäre die Anlagerung des negativen OH oder OR an das positive C-Atom der Carbonylgruppe ist, so werden alle die Faktoren die Veresterung und Verseifung erschweren, die diese Anlagerung erschweren werden: dazu gehören aber neben räumlichen Verhältnissen Einflüsse, durch die der +-Charakter des fraglichen C-Atoms geschwächt wird. Bekannt ist nun, daß Kohlenwasserstoffreste, beginnend mit dem Methyl, elektronen-abstoßend wirken, und so ergibt sich, daß z. B. in der Trimethyl-essigsäure mit der durch die nachfolgende³⁾ Schreibweise zum Ausdruck gebrachten Verteilung der Elektronen-Paare:



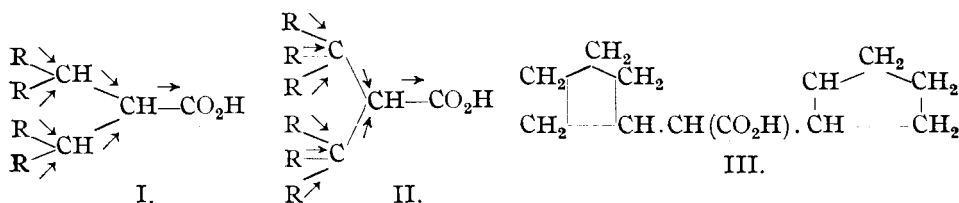
zu dem räumlichen Einfluß der drei CH₃-Gruppen sich ein gleichsinnig wirkender elektrochemischer Einfluß addieren wird, während bei der — bekanntlich viel leichter esterifizierbaren — Trichlor-essigsäure nur der räumliche Faktor in die Erscheinung treten kann.

¹⁾ vergl. hierzu auch E. H. Ingold und C. K. Ingold, Journ. chem. Soc. London **1932**, 756. Der Mechanismus der sauren Verseifung, dessen Einzelheiten weniger klar zutage liegen, soll hier zunächst nicht diskutiert werden.

²⁾ Für ein Amid $-\overset{+}{\text{C}}\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ ergibt sich eine ganz analoge Formulierung.

³⁾ etwas übertriebene.

Wenn diese Auffassung richtig ist, dann ergibt sich aus ihr die Konsequenz, daß auch die Gegenwart einer größeren Anzahl von Kohlenwasserstoffresten in etwas weiterer Entfernung vom Carboxyl sich bei der Veresterung bzw. Ester-Verseifung bemerkbar machen muß. Verbindungen vom Typus I und II, in denen eine räumliche Beeinflussung durch die 4 bzw. 6 Reste R kaum anzunehmen ist, werden sich infolge der von diesen Resten veranlaßten, in I und II durch die Pfeile angedeuteten Elektronen-Verschiebung



voraussichtlich nicht als Analoga der ziemlich leicht veresterbaren Isobuttersäure, $\text{CH}_3 > \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, sondern der gegen Veresterung widerstandsfähigeren Pivalinsäure erweisen.

Als erste Beispiele zur Prüfung dieser Frage wählten wir die Di-isopropyl-essigsäure $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ und die Di-cyclopentyl-essigsäure (III), in welcher der Typus I mit ringförmig verbundenen Paaren von Resten R vorliegt⁴⁾. Beide Verbindungen entsprachen voll und ganz unseren Erwartungen: sie werden mit Äthylalkohol nur äußerst träge verestert und ihre, über die Silbersalze mit Jodäthyl herstellbaren Äthylester werden durch Alkali und ebenso auch durch Mineralsäuren nur äußerst träge verseift. Wir glauben daraus schließen zu können, daß unsere Auffassung eine richtige ist, und daß es sich lohnen wird, die Veresterung und Verseifung an weiteren Beispielen, insbesondere solchen, die dem Typus II entsprechen, zu prüfen. Im Einklang mit unserer Auffassung steht die Tatsache, daß die Di-isobutyl-essigsäure, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2]_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, in welcher der elektrochemische Einfluß der räumlich vom C-Atom der Carboxylgruppe schon entfernteren vier CH_3 -Gruppen ein geringerer als in der Diisopropyl-essigsäure sein muß, sich nach älteren Versuchen von Bentley und Perkin^{4a)} normal verhält.

Beschreibung der Versuche.

Di-isopropyl-essigsäure.

Diese Säure ist vor kurzem⁵⁾ von Marshall auf etwas umständlichem Wege zu einer Zeit erhalten worden, als wir unsere Versuche, die wir vorübergehend aus äußeren Gründen unterbrechen mußten, bereits begonnen hatten. Marshall verseifte den nach Hessler⁶⁾ aus Isopropyljodid und

⁴⁾ Das Verhalten der auch dem Typus I entsprechenden 2.5-Dimethyl-cyclopentan-1-carbonsäure, $\text{C}_5\text{H}_7(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, geht aus den Angaben von J. Wislicenus (B. **34**, 2565 [1901]) leider nicht eindeutig hervor.

^{4a)} Journ. chem. Soc. London **73**, 45 [1898].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **1930**, 2754.

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **35**, 990 [1913].

Cyan-essigester darstellbaren Di-isopropyl-cyan-essigsäure-äthylester alkalisch zur Di-isopropyl-cyan-essigsäure, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{C}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{H}$, führte diese mit H_2SO_4 in die Malonamidsäure, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{C}(\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, dann in deren Methylester $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{C}(\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$ über, verwandelte die $\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ -Gruppe mit Hilfe von nitrosen Gasen in die CO_2H -Gruppe, verseifte mit 45-proz. Alkali die Estergruppe in der Ester-säure und decarboxylierte die Di-isopropyl-malonsäure. Wir kamen viel schneller zum Ziel, indem wir die in einer Operation gewonnene Di-isopropyl-cyan-essigsäure in einer zweiten Operation 12 Stdn. mit der 5-fachen Menge konz. HCl auf $160\text{--}170^\circ$ erhitzen: neben einer ganz geringen Menge Di-isopropyl-acetamid vom Schmp. 149° ⁷⁾ erhält man mit fast 90% Ausbeute die reine, flüssige, unter 12 mm bei $108\text{--}110^\circ$ siedende Di-isopropyl-essigsäure.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 66.61, H 11.19. Gef. C 66.50, H 11.04.

Bleibt man mit der Temperatur bei 130° , so wird im wesentlichen Di-isopropyl-acetamid gebildet.

Bei 2-stdg. Behandlung der in 10 Mol. Äthylalkohol gelösten Säure auf dem Wasserbade mit HCl -Gas wird sie fast restlos zurückgewonnen. Die Menge des soda-unlöslichen Äthylesters ist minimal. Leicht erhält man ihn aber, wenn man das in Wasser schwer lösliche, gut getrocknete Ag-Salz der Säure (Ber. Ag 42.98. Gef. Ag 42.73) mit einer Benzol-Lösung von Jod-äthyl erwärmt: die Umwandlung erreicht schon nach 1 Stde. 90%. Sdp.₁₂ des angenehm nach Erdbeeren riechenden Esters 65° .

0.0328 g Sbst.: 0.0836 g CO_2 , 0.0335 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Ber. C 69.70, H 11.71. Gef. C 69.52, H 11.42.

Wird der Ester mit 2 Mol. KOH in wäßrig-alkoholischer Lösung zum Sieden erwärmt, so ist nach 2 Stdn. keine nennenswerte Menge Säure gebildet; nach 10 Stdn. erreicht sie noch nicht ganz den Betrag von 10%. Mit alkoholisch-wäßriger Schwefelsäure ist die Verseifung noch etwas geringer.

Di-cyclopentyl-essigsäure (III).

Das aus Cyclopentadien und HCl -Gas erhaltliche Cyclopentenylchlorid liefert, wie früher gezeigt wurde⁸⁾, mit Na-Malonester neben Cyclopentenyl-malonester auch etwas Di-cyclopentenyl-malonester. In guter Ausbeute erhält man letzteren aus dem Cyclopentenyl-malonester durch nochmalige Umsetzung mit Cyclopentenylchlorid.

In Dekalin-Lösung läßt sich die Verbindung mit $\text{Ni} + \text{H}_2$, nachdem sie durch Destillation sorgfältig gereinigt worden ist, leicht mit vier Atomen Wasserstoff beladen. Der resultierende Di-cyclopentyl-malonsäure-diäthylester, $[(\text{CH}_2)_4 > \text{CH}]_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, siedet unter 0.4 mm bei $141\text{--}144^\circ$ als farbloses, schwach riechendes Öl.

0.1240 g Sbst.: 0.3148 g CO_2 , 0.1023 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_4$. Ber. C 68.88, H 9.53. Gef. C 69.23, H 9.22.

Verseift man ihn mit wäßrig-alkohol. Kali (4 Mol.), so fällt selbst nach 40-stdg. Kochen beim Verdünnen mit Wasser noch etwa der dritte Teil unverändert wieder aus. Der in Lösung gehende Teil scheidet sich beim Ansäuern als schwach gefärbtes Öl ab und entspricht in der Zusammen-

⁷⁾ Marshall, l. c.

⁸⁾ J. v. Braun u. W. Münch, A. **465**, 52 [1928].

setzung sehr nahe der Ester-säure $(C_5H_9)_2C(CO_2H).CO_2C_2H_5$. Ganz analysenrein konnten wir sie allerdings nicht fassen, denn wir konnten sie nicht zum Krystallisieren bringen, und beim Destillieren spaltet sie sich unter CO_2 -Abgabe. Das übergehende farblose Öl zeigt beim nochmaligen Rektifizieren den Sdp.₁₅ 140—142° und stellt den Di-cyclopentyl-essigsäure-äthylester dar.

$C_{14}H_{24}O_2$. Ber. C 75.00, H 10.80. Gef. C 75.15, H 10.83.

Der gegen Alkali-Einwirkung sehr beständige Ester (vergl. weiter unten) wurde durch 12-stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 150—160° (bei 130° ist die Umwandlung sehr wenig vollständig) in die Di-cyclopentyl-essigsäure übergeführt, die unter 12 mm bei 175—180° unzersetzt siedet, schnell in der Vorlage zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt und bei 59—60° schmilzt.

0.1648 g Subst.: 0.4442 g CO_2 , 0.1546 g H_2O .

$C_{12}H_{20}O_2$. Ber. C 73.41, H 10.28. Gef. C 73.51, H 10.49.

Gegen Alkohol in Gegenwart von HCl-Gas ist die Säure genau so resistent wie die Di-isopropyl-essigsäure. Das in der üblichen Weise gefällte, leicht in überschüssigem Ammoniak, schwer in Wasser lösliche, farblose Silbersalz (Ber. Ag 35.60. Gef. Ag 35.50) liefert dagegen mit Jodäthyl in Benzol leicht den vorhin beschriebenen Äthylester. Dieser zeigt nun wieder beim Verseifen die bei der Diisopropylverbindung beobachteten Verhältnisse: bei 6-stdg. Kochen mit 2 Mol. KOH in wäßrig-alkohol. Lösung wurden nur etwa 5% angegriffen, bei 10-stdg. stieg der Betrag an durch Verseifung gebildeter Säure auf knapp 10%. Bei 6-stdg. Erwärmen mit 2-n. alkoholisch-wäßriger H_2SO_4 (1 Mol.) auf 100° konnte keine merkliche Bildung von Di-cyclopentyl-essigsäure wahrgenommen werden.

20. K. H. Slotta und W. Franke: Zur Konstitution der Azo-Indicatoren, II. Mittel.: Die höheren Homologen des Helianthins und des Methylrots.

[Aus d. Chem. Institute d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 17. Dezember 1932.)

Kurz nachdem man gefunden hatte, daß auch Phenol- und Naphthol-äther mit Diazoverbindungen kuppeln können¹⁾, wurde beobachtet, daß bei dieser Umsetzung leicht das Methyl aus der Methoxylgruppe abgespalten wird²⁾. Wenig später wurde dann die Angabe gemacht³⁾, daß beim Kuppeln mit Diazoniumsalzen auch aus einem Dialkylamin ein Alkyl austreten könne; so soll beim Versuch, aus *N*-Dibutyl-anilin mit Diazobenzol-sulfonsäure ein Helianthin mit zwei Butylen statt der zwei Methyle zu erhalten, als einziges Reaktionsprodukt Mono-butyl-helianthin entstanden sein. Auf Grund dieser Angaben wurde eine allgemeine Theorie der Kupplungsreaktion aufgestellt, die dann auch mit dem Beispiel des Butyl-helianthins in die Lehrbücher aufgenommen wurde⁴⁾. Obgleich die Synthese des

¹⁾ K. H. Meyer, A. 398, 74 [1913]; B. 47, 1741 [1914].

²⁾ K. v. Auwers, B. 47, 1286 [1914]. ³⁾ P. Karrer, B. 48, 1398 [1915].

⁴⁾ Gattermann-Wieland, Praxis d. organ. Chemikers, 22. Aufl., Berlin 1930,