

Krystallnadeln vom Schmp. 54° absetzte. Zwischen 85° und $90^{\circ}/0.05$ mm destillierten als 2. Fraktion 1.2 g eines neutral reagierenden Öles von $[\alpha]_D^{21} = -58.3^{\circ}$ (Methanol) und zwischen 90° und 95° als 3. Fraktion 0.9 g eines Öles von $[\alpha]_D^{20} = -5.4^{\circ}$ (Methanol). Die Fraktionen 2 und 3 sind Gemische von Dimethyl-*l*-weinsäure-dimethylester (VIII) und Xylo-trimethoxy-glutarsäure-dimethylester (IX).

Aus Fraktion 2 wurden mit alkohol. Methylamin-Lösung 0.8 g langer Nadeln vom Schmp. $175-179^{\circ}$ erhalten, der sich durch 6-maliges Umlösen aus Essigester auf $202-203^{\circ}$ erhöhen ließ. $[\alpha]_D^{20} = -128.9^{\circ}$ (Wasser; $c = 1.505$). Für das Di-methylamid der Dimethyl-*l*-weinsäure gaben Haworth und Mitarbeiter¹⁵⁾ an: Schmp. 205° , $[\alpha]_D^{17} = -131.8^{\circ}$ (Wasser; $c = 1.61$).

5.058 mg Sbst.: 8.635 mg CO_2 , 3.550 mg H_2O . — 3.067 mg Sbst.: 0.363 ccm N (24° , 763 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ (204.1). Ber. C 47.03, H 7.90, N 13.73.

Gef. „ 46.56, „ 7.85, „ 13.65.

Fraktion 3 gab mit alkohol. Methylamin-Lösung 0.6 g Nadeln, deren Schmp. durch 5-maliges Umlösen aus Essigester auf $164.5-165^{\circ}$ gebracht werden konnte. Sie erwiesen sich als optisch inaktiv.

4.944 mg Sbst.: 8.745 mg CO_2 , 3.650 mg H_2O . — 2.742 mg Sbst.: 0.274 ccm N (25° , 763 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$ (248.2). Ber. C 48.35, H 8.12, N 11.29.

Gef. „ 48.24, „ 8.26, „ 11.52.

Das Produkt hat also die Zusammensetzung eines Trimethoxy-glutarsäure-di-methylamids. Für das Di-methylamid der Xylo-trimethoxy-glutarsäure gaben Haworth und Jones¹⁶⁾ den Schmp. $167-168^{\circ}$ an, für das außerdem noch mögliche Ribo-trimethoxy-glutarsäure-di-methylamid Hibbert und Anderson¹⁷⁾ den Schmp. $145-146^{\circ}$. Die letztgenannte Verbindung kann also nicht vorliegen.

125. M. H. Palomaa, Einar J. Salmi und Leon. Wallin: Studien über äther-artige Verbindungen, XV. Mitteil.¹⁾: Zur Kenntnis der Äther-lactone mit Fünfring.

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

(Eingegangen am 20. Februar 1935.)

In zwei früheren Mitteilungen²⁾ wurde die Frage, wie die saure Hydrolyse der bifunktionellen Alkyl-acyl-formale, $\text{R.O.CH}_2.\text{O.CO.R}'$, aufzufassen ist³⁾, in der Weise näher untersucht, daß durch passende Auswahl der Radikale R und R' der Einfluß der Acetal- bzw. der Ester-Funktion weitgehend zurückgedrängt wurde. In dem einen Grenzfalle wurden die Kennzeichen der Ester-

¹⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **1927**, 2349, 2432.

¹⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **1927**, 2349.

¹⁷⁾ Canadian Research Journ. **3**, 306 [1930].

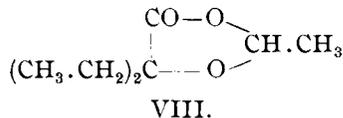
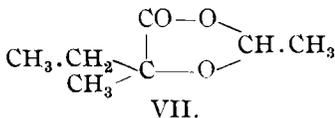
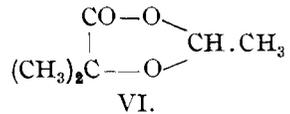
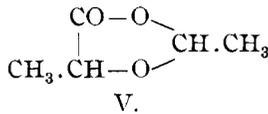
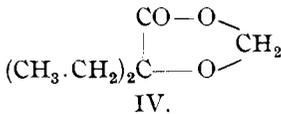
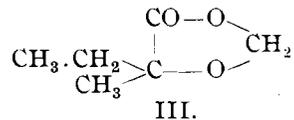
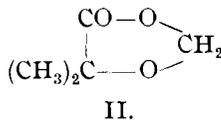
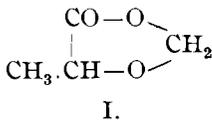
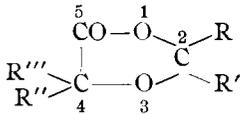
¹⁾ XIV. Mitteil.: Palomaa, Salmi, Jansson u. Salo, B. **68**, 303 [1935].

²⁾ a) Palomaa u. Herna, B. **66**, 305 [1933]. — b) Palomaa u. Jaakkola, B. **67**, 949 [1934].

³⁾ vergl.: a) Skrabal u. Mitarbeiter, Ztschr. physikal. Chem. **103**, 451 [1923], **111**, 169 [1924]. — b) Salmi, Annal. Univ. Aboensis (A) **3**, Nr. 3 [1932].

Hydrolyse, in dem zweiten die der Acetal-Hydrolyse festgestellt. In den mittleren Fällen zeigten die Temperatur-Koeffizienten Übergänge zwischen den beiden Extremen (etwa 2.5 und 4), wogegen die Geschwindigkeits-Konstanten, im Vergleich zu den Größen der entsprechenden einfachen Formale, R.O.CH₂.O.R, und Ester, R.O.CO.R', merkwürdig hohe Beträge erreichen konnten.

Die vorliegende Untersuchung befaßt sich mit dem Fall, daß die Acetal- (= Formal-, Acetal-, Ketal-) und Ester-Funktionen in einem heterocyclischen Ringe von nebenstehendem Typus vereinigt sind. Diese Verbindungen können als Alkyliden-ester der α -Oxy-säuren oder als eine Art Äther-lactone mit Fünfring⁴⁾ (cyclische Misch-acetale mit Fünfring, 1,3-Dioxolone-(5)) aufgefaßt werden. Sie waren schon in größerer Anzahl bekannt und sind aus den α -Oxy-säuren und den Aldehyden oder Ketonen durch wiederholtes Abdunsten der wäßrigen Mischung⁵⁾ oder aus den wasser-freien Ausgangs-Materialien durch Erhitzen⁶⁾ oder Abkühlen⁷⁾, teils mit, teils ohne Katalysatoren, dargestellt worden⁸⁾. Wir haben nach der Erhitzungs-Methode und unter Anwendung der *p*-Toluol-sulfonsäure als Katalysator⁹⁾ und evtl. des wasser-freien Natriumsulfats als wasserbindendes Mittel die Verbindungen I—X, von denen III, IV und VII bis X neu sind, in guten Ausbeuten gewonnen¹⁰⁾.



⁴⁾ Über die Äther-lactone mit Sechs- und Siebenring: a) Hollo, Dissertat., Turku 1926, u. B. **61**, 895 [1928]. — b) Palomaa u. Järvenkylä, B. **65**, 923 [1932]. — c) Palomaa u. Toukola, B. **66**, 1629 [1933].

⁵⁾ de Bruyn u. van Ekenstein, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **20**, 331 [1901].

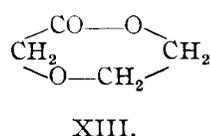
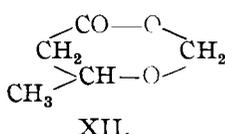
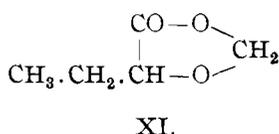
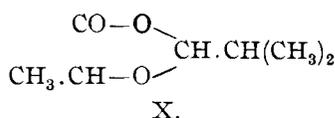
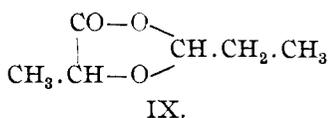
⁶⁾ Siehe u. a.: a) Wallach, B. **9**, 546 [1876]. — b) Leipen, Monatsh. Chem. **9**, 45 [1888]. — c) Sternberg, C. **1902**, I 299. — d) de Bruyn u. van Ekenstein, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **21**, 310 [1902].

⁷⁾ Willstätter u. Königsberger, B. **56**, 2107 [1923].

⁸⁾ Weitere Methoden: a) Nieuwland, Vogt u. Foohey, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1018 [1930], ausgehend vom Acetylen. — b) Blaise, Bull. Soc. chim. France [4] **15**, 661 [1914], unter Anwendung gewisser Säurechloride und der Alkylzinkjodide.

⁹⁾ Ghysels, Bull. Soc. chim. Belg. **33**, 57 [1924] u. a. m.

¹⁰⁾ Die entsprechenden Versuche mit Glykolsäure führten nicht zum Ziel.



Es wurde schon von de Bruyn und van Ekenstein^{6d)} auf die große Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften der isomeren Verbindungen mit Fünfring (II, XI) und Sechsring (XII) aufmerksam gemacht. Die folgende kurze Zusammenstellung gibt einige alte und neue Bestimmungen wieder:

Formel	Ringglieder	Verbindung	Siedepunkt	Dichte
C ₄ H ₈ O ₃	5	I	152—153 ⁰	d ₄ ²⁰ = 1.1735
	6	XIII	213 ⁰	d ₄ ²⁰ = 1.2664 ^{4a)}
C ₅ H ₈ O ₃	5	II	150 ⁰	d ₄ ²⁰ = 1.0997
	5	V	154—155 ⁰	d ₄ ²⁰ = 1.0853
	5	XI	164 ⁰	d ₄ ¹⁷ = 1.085 ^{6d)}
	6	XII	190 ⁰	d ₄ ¹⁷ = 1.135 ^{6d)}

Der Übergang bei den Isomeren vom Fünfring zum Sechsring hat eine auffallende Erhöhung des Siedepunktes (bis auf eine Differenz von 60⁰) und der Dichte (bis auf 10%) zur Folge. Die Äther-lactone mit Fünfring sind dementsprechend leicht bewegliche Flüssigkeiten, wogegen die Äther-lactone mit Sechsring ziemlich dickflüssig sind. Da die kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol^{4a), 4b)} normale Werte ergab, sind die Äther-lactone mit Sechsring offenbar in höherem Grade assoziiert.

In einer früheren Arbeit wurde ein Äther-lacton mit Siebenring, nämlich der Trimethylen-ester der Glykolsäure^{4c)}, dargestellt. Diese Substanz war in benzolischer Lösung nahezu monomer¹¹⁾, besaß aber einen unerwartet hohen Schmelzpunkt (135.5⁰). Da die Substanz sich außerdem schwierig in Wasser löste, wick sie schroff vom entsprechenden Äther-lacton mit Sechsring (XIII, Schmp. 26.7^{0 4b)}) ab. Es wurde damals der Mangel an Vergleichs-Material, vor allem das Unbekanntsein des ϵ -Caprolactons, hervorgehoben. Diese Verbindung mit Siebenring ist nunmehr bekannt¹²⁾. Sie ist eine Flüssigkeit vom Sdp.₂ 98—99⁰. Daneben wird ein fester Körper mit dem doppelten Molekulargewicht und dem Schmp. 112—113⁰ beschrieben. Diese Befunde scheinen dafür zu sprechen, daß der besprochene Glykolsäure-trimethylenester eine dimere Form darstellt, die beim Kochen der Substanz in benzolischer Lösung in die monomere Form übergeht.

Die nachfolgende Tabelle enthält die bei der Bestimmung der Hydrolysen-Geschwindigkeit der Äther-lactone I—IV in wäßriger, mit Salzsäure versetzter Lösung erhaltenen Resultate. Die Konstanten k sind nach der Formel

¹¹⁾ Die kryoskopische Messung von Unto Toukola wurde mit einer durch Kochen bereiteten Lösung ausgeführt (M = 121; ber. 116). Eine Neubestimmung mit kalt bereiteter Lösung ergab M = 194; ber. 116 (monomer) und 232 (dimer).

¹²⁾ Van Natta, Hill u. Carothers, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 455 [1934]; s. a. Hill u. Carothers, *ibid.* **55**, 5034 [1933].

$k = [1/(t_2 - t_1)] \cdot \ln[(a - x_1)/(a - x_2)]$ berechnet und auf 1-n. Salzsäure reduziert. Die Zeit-Einheit ist 1 Min.

Tabelle 1.

Typus	Verbindg.	R'	R''	k_{15}	k_{25}	k_{35}	k_{25}/k_{15}	k_{35}/k_{25}
	I	H	CH ₃	0.00340	0.0103	0.0233	3.0	2.3
	II	CH ₃	CH ₃	0.00106	0.00257	0.0060	2.4	2.3
	III	CH ₃	C ₂ H ₅	0.000278	0.00074	0.00179	2.7	2.4
	IV	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0.000138	0.00040	0.00091	2.9	2.3
	II	CH ₃	CH ₃	—	—	0.000078*)	—	—

*) Ohne Katalysator.

Die Hydrolyse der cyclischen Mischformale I—IV erweist sich nach den früheren Beobachtungen^{1) 2)} nicht als eine Acetal-, sondern als eine Ester-Hydrolyse. Die Temperatur-Koeffizienten gleichen denjenigen der Ester-Hydrolyse, und die zunehmende Alkylierung drückt die Reaktivität herab. Vergleichsweise sei angegeben, daß die k_{25} -Werte der Verbindung II und des analog gebauten offenkettigen α -Oxy-isobuttersäure-äthylesters, 0.00257 und 0.00205^{13a)}, nicht besonders weit auseinander liegen. Wie der Versuch ohne Katalysator mit der Verbindung II beweist, spielt die Wasser-Verseifung nur eine geringe Rolle. Weiter geht aus den Zahlen im Versuchsteil hervor, daß die Geschwindigkeit ungefähr proportional mit der Katalysator-Konzentration wächst, wenn die letztere nicht zu niedrig ist.

Die vorher beobachteten Übergänge der Acetal-Hydrolyse in die Ester-Hydrolyse^{2a) 1)} waren mit dem Vorkommen der Abstände $\overset{1}{\text{C}} \dots \overset{4}{\text{O}}$ bzw. $\overset{1}{\text{O}} \dots \overset{4}{\text{O}}$ in der Atom-Kette verknüpft. Diese Abstände seien in der nebenstehenden Zusammenstellung durch die Ketten-Formeln a und b wiedergegeben. Diesen Formeln ist, was das bewirkte relative Minimum der Reaktivität betrifft^{13a)}, die Formel c mit einer Carbonyl-Gruppe zur Seite zu stellen. Die Ketten-Formel d kommt den cyclischen Misch-formalen I—IV zu; sie ist, vom Ringschluß abgesehen, eine Kombination von b und c. Nach dieser Zusammenstellung wäre das bei den cyclischen Misch-formalen bemerkte Zurückgehen der Reaktivität und Sinken der Temperatur-Koeffizienten

auf das Niveau der Ester-Hydrolyse ebenfalls dem Einfluß des Abstandes $\overset{1}{\text{O}} \dots \overset{4}{\text{O}}$ zuzuschreiben. Bei den Äther-formalen und -acetalen mit dem gleichen Abstand, wie z. B. bei $\text{CH}_2(\overset{1}{\text{O}} \cdot \overset{2}{\text{CH}_2} \cdot \overset{3}{\text{CH}_2} \cdot \overset{4}{\text{O}} \cdot \text{CH}_2)_2$ ^{3b)} und $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \overset{1}{\text{O}} \cdot \overset{2}{\text{CH}_2} \cdot \overset{3}{\text{CH}}(\overset{4}{\text{O}} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ ^{13b)}, macht der Einfluß sich in der Weise geltend, daß die Reaktivität zwar herabgesetzt wird, die Temperatur-Koeffizienten aber unverändert bleiben. Dieser Umstand dürfte dadurch bedingt sein, daß

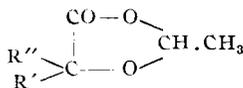
¹³⁾ a) Palomaa, Annal. Acad. Scient. Fennicae (A) 4, Nr. 2 [1913]; C. 1913, II 1956. — b) Palomaa u. Aalto, B. 66, 468 [1933].

die saure Hydrolyse hier eindeutig, die der Ester¹⁴⁾ und der Misch-formale und Misch-acetale dagegen mehrdeutig ist.

Die Erforschung der sauren Hydrolyse der cyclischen Misch-acetale V—VIII hat insoweit zu unerwarteten Resultaten geführt, als bei diesen Verbindungen die Wasser-Verseifung neben der sauren Verseifung eine bedeutende Rolle spielt. Die nachstehende Tabelle enthält die Geschwindigkeits-Konstanten der direkt gemessenen Wasser-Verseifung k_w und die der sauren Verseifung (Hydrolyse) k_s , welche indirekt ermittelt sind: $k_s = (k_c - k_w) / c_{HCl}$. Darin bedeutet k_c die unreduzierte Geschwindigkeits-Konstante der direkt gemessenen Gesamt-Reaktion bei der jeweiligen Katalysator-Konzentration c_{HCl} . Die Konstanten k_w und k_c wurden nach der bekannten Formel $k = [1/(t_2 - t_1)] \cdot \ln[(a - x_1)/(a - x_2)]$ berechnet. Die Einheit der Zeit t ist 1 Min.

Tabelle 2.

Typus	Verbindg.	R'	R''	$k_w, 15$	$k_w, 25$	$k_w, 35$	k_{25}/k_{15}	k_{35}/k_{25}
	V	H	CH ₃	0.0081	0.0222	0.0574	2.7	2.6
	VI	CH ₃	CH ₃	—	0.00349	0.0095	—	2.7
	VII	CH ₃	C ₂ H ₅	—	0.00198	0.00446	—	2.3
	VIII	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—	0.000338	0.00102	—	3.0
				$k_s, 15$	$k_s, 25$	$k_s, 35$		
	V	H	CH ₃	0.0230	0.073	0.208	3.2	2.8
	VI	CH ₃	CH ₃	—	0.0275	0.098	—	3.6
	VII	CH ₃	C ₂ H ₅	—	0.0140	0.0506	—	3.6
	VIII	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—	0.00310	0.0119	—	3.8



Berechnet man den prozentischen Anteil der Wasser-Verseifung in einer 0.1-n. Salzsäure-Lösung nach der Formel $\% k_w = 100 k_w / (k_s \times 10^{-1} + k_w)$, so erhält man folgende Werte:

Verbindung	15°	25°	35°	Im Mittel
V	77.9	75.3	73.4	76%
VI	—	55.9	49.2	53%
VII	—	58.6	46.8	53%
VIII	—	52.1	46.2	49%

In einer 0.1-n. Salzsäure-Lösung überwiegt die Wasser-Verseifung bei der Verbindung V und erreicht bei den übrigen ungefähr den halben Betrag der Gesamt-Reaktion. Das Mißlingen der Versuche zur Darstellung der Glykolsäure-alkylidenester¹⁰⁾ kann mit der zunehmenden Neigung zur Wasser-Verseifung bei geringerer Alkyl-Substitution zusammengestellt werden¹⁵⁾. Einen mitwirkenden Faktor kann man ferner darin erblicken, daß die weniger alkylierten Verbindungen bekanntlich geringere Neigung zum Ringschluß

¹⁴⁾ Eine Veröffentlichung letzter Zeit: Polanyi u. Szabo, Trans. Faraday Soc. **30**, 508 [1934]; C. **1934**, II 2353; daselbst auch Literatur.

¹⁵⁾ Darauf weist der Umstand hin, daß die Wasser-Verseifung des Lactids etwa 5-mal langsamer verläuft, als die des Glykolids; vergl. Johansson u. Sebelius, B. **52**, 745 [1919]; Skrabal u. Ringer, Monatsh. Chem. **42**, 9 [1921].

besitzen. In dieser Hinsicht ist die parallele Erscheinung von Interesse, daß gerade solche labilen Ring-Körper, wie die β -Lactone, durch Wasser-Verseifung ausgezeichnet sind¹⁶). In einem gewissen Widerspruch zum Obengesagten steht aber der Umstand, daß die mehr alkylierten cyclischen Misch-acetale V—VIII der Wasser-Verseifung unterliegen, die um eine Methyl-Gruppe ärmeren Misch-formale I—IV dagegen praktisch nicht oder nur in geringem Grade¹⁷). Man hat die Wasser-Verseifung mit einem Sicherheits-Ventil verglichen¹⁸), das sich in dem Maße öffnet, wie durch Einführung von Substituenten die saure und alkalische Verseifung erhöht werden. Im vorliegenden Falle ist die Methyl-Substitution zwar ausschlaggebend für die unkatysierte Verseifung, bewirkt aber keine besonders große Erhöhung (7—10-mal) der sauren Verseifung und setzt wahrscheinlich die alkalische Verseifung herab¹⁹). Bezüglich der „Säure-Theorie“ (Olivier und Berger²⁰)) und „Spannungs-Theorie“ (Skrabal und Mitarbeiter²¹)) sei auf die betreffenden Literatur-Stellen hingewiesen.

Die saure Verseifung der Formale der Tabelle 1 und der Acetale der Tabelle 2 wird durch die vermehrte Alkylierung der Säure-Komponenten stark herabgesetzt. Man hat z. B. für k_{25} bzw. $k_{s,25}$ im ersten Falle das Verhältnis rund 26:6:2:1, im zweiten 24:9:5:1. Die Wasser-Verseifung ($k_{w,25}$, Tabelle 2) fällt noch steiler, nämlich wie 64:10:6:1, ab. Ein Vergleich mit dem Übergang $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ^{13a}) zeigt, daß die Methyl-Substitution bei diesen offenkettigen Verbindungen die saure Verseifung (k_{25}) entsprechend, nämlich im Verhältnis 4:1, herabdrückt. In dieser Hinsicht gleichen die vier Reaktionen einander. Weiter weist die Wasser-Verseifung (k_w , Tabelle 2), gleich der sauren Verseifung in der Tabelle 1, Temperatur-Koeffizienten auf, die denjenigen der gewöhnlichen sauren Ester-Hydrolyse gleich oder nahe kommen. Die Temperatur-Koeffizienten der sauren Verseifung der cyclischen Misch-acetale in der Tabelle 2 sind dagegen erheblich höher und nähern sich den Koeffizienten der Acetal-Hydrolyse in dem Maße an, wie die Reaktivität der Säure-Komponente durch fortgesetzte Alkylierung abnimmt. Eine analoge Beobachtung wurde früher bei den offenkettigen Alkyl-acyl-formalen gemacht^{2b}). Mit der letztgenannten Hydrolyse stimmt ferner der Umstand überein, daß die saure Verseifung beim Übergang von den Methylen-Verbindungen I—IV zu den Äthyliden-Verbindungen V—VIII nicht herabgedrückt, wie beim Übergang $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ ¹⁹), sondern erhöht wird. Durch die vermehrte „Carbierung“ des Alkohol (=Methylen)- Radikals in den cycli-

¹⁶) Literatur u. a. bei Hugo Sebelius, Zur Kenntnis der Lactone, namentlich ihrer Hydrolyse, Dissertat., Lund 1928.

¹⁷) Die träge unkatysierte Reaktion der Verbindung II der Tabelle 1 kann teilweise auf Verunreinigungen oder Autokatalyse beruhen; s. jedoch unter Verb. II im Versuchs-Teil.

¹⁸) Skrabal u. Mitarbeiter, Ztschr. physikal. Chem. **111**, 104 [1924]; Monatsh. Chem. **45**, 23, 103 [1924], **53—54**, 572 [1929]; Ztschr. Elektrochem. **33**, 343 [1927].

¹⁹) Die k_s -Werte der Acyl-acetale $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ und $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ bei 25° sind nach Skrabal u. Sawiuk, Ztschr. physikal. Chem. **122**, 368 [1926], 0.00402 bzw. 0.00345; die entsprechenden k_a -Werte der alkalischen Verseifung sind 476.0 und 65.0.

²⁰) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **41**, 637 [1922], **44**, 643 [1925], **46**, 609, 861 [1927], **43**, 163 [1924] (Berger); s. a. Olivier u. Weber, *ibid* **53**, 870 [1934].

²¹) Skrabal u. Mitarbeiter, Monatsh. Chem. **46**, 571 [1925], **48**, 462 [1927], **50**, 382 [1928], **53—54**, 573 [1929].

schen Misch-formalen wird folglich der Einfluß des Abstandes 1—4 der Sauerstoffatome in der Kette (s. die Ketten-Formel d weiter oben) überkompensiert, so daß die saure Ester-Hydrolyse in die Acetal (= Äther)-Hydrolyse bzw. gemischte Hydrolyse übergeht und außerdem eine hochgradige Wasser-Verseifung hervorgerufen wird.

Im Vergleich zu den Stoffen, deren Wasser-Verseifung früher bestimmt worden ist²²⁾, weisen die cyclischen Misch-acetale V—VIII der Tabelle 2 eine ziemlich hohe Geschwindigkeit dieser Reaktion auf. So verhalten sich z. B. die $k_{w,25}$ -Werte der Verbindung V und des schnell reagierenden Essigsäureanhydrids wie 0.0222 : 0.19 \sim 1 : 9. Für das Verhältnis $k_w : k_s$ der einzelnen Verbindungen hat man 0.0222 : 0.073 \sim 1 : 3 resp. 0.19 : 0.39 \sim 1 : 2. Weil die diesen Verbindungen I—VIII zu Grunde liegenden Säuren schwach sind, macht die Autokatalyse sich bei den Bestimmungen kaum bemerkbar. Auch gelingt die Titration mit Alkali²³⁾ ohne Schwierigkeiten. Die Genauigkeit der Messungen wird aber bei den Verbindungen V—VIII dadurch beeinträchtigt, daß während der Titration der Analysen-Proben die Wasser-Verseifung unbehindert weiterläuft, die Analysen also in unfixierten Proben erfolgen²⁴⁾. Diesen und ähnlichen Fehlern kann man in der Weise entgegenarbeiten, daß die Titration in einem Eis-Wasser-Gemisch ausgeführt wird^{13a)}.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von T. A. Siitonen.)

Milchsäure-methylen-ester^{5) 6b) 6d)} (I).

Die käufliche Milchsäure wurde mehrere Stdn. auf etwa 150° erhitzt. Das so bereitete Präparat (25 g) wurde mit Trioxymethylen (12.5 g) und *p*-Toluol-sulfonsäure (1 g) im geschlossenen Rohr 10 Stdn. auf höchstens 160° erhitzt. Der gesuchte Ester wurde nach Vakuum-Destillation, Trocknen mit wasser-freiem Natriumsulfat und fraktionierter Destillation rein und in vorzüglicher Ausbeute (aus zwei Rohren 47 g) gewonnen.

Sdp.₇₅₈ 152—153° (151—151.5°^{6b)}). — d_4^{20} = 1.1735. — n_D^{20} = 1.41194, n_D^{25} = 1.41383, n_D^{30} = 1.41865. — M_a = 21.63 (ber. 21.70), M_D = 21.72 (21.77), M_B = 21.94 (21.99). — 0.4522 g Sbst. verbraucht. 89.67 ccm 0.0495-n. Lauge; ber. 89.72 ccm.

Die Bestimmung der Geschwindigkeit der sauren Hydrolyse geschah nach den früheren Vorschriften²⁾,¹³⁾, nur wurde bei den Titrations ein Misch-indicator von Neutralrot und Methylenblau²⁵⁾ statt des Azolithmins benutzt. — Von den Bezeichnungen bedeutet c_E Mole Ester pro Liter einer wäßrigen Lösung; die übrigen Bezeichnungen und die Berechnungs-Weise sind in Zusammenhang mit den Tabellen erklärt worden.

$c_E \sim 0.03$ — 0.05 . — c_{HCl} = 0.05098 (1), 0.1160 (2), 0.2080 (3). — k_{15} = 0.00340 (1); k_{25} = 0.0103 (1), 0.0103 (2), 0.0103 (3), im Mittel 0.0103; k_{35} = 0.0240 (1), 0.0276 (2), 0.0184 (3), im Mittel 0.0233. — k_{25}/k_{15} = 3.0, k_{35}/k_{25} = 2.3.

²²⁾ Zusammenfassungen darüber u. a. bei Skrabal u. Mitarbeitern, Monatsh. Chem. 46, 571—572 [1925], 53—54, 571 [1929]; Olivier u. Weber, l. c.

²³⁾ Als alkalische Titrirer-Flüssigkeit wurde wie früher²⁾ ^{3b)} ^{13a)} eine Alkylamin-Lösung, in diesem Falle eine wäßrige Diäthylamin-Lösung, angewendet.

²⁴⁾ vergl. dazu Skrabal u. Rückert, Monatsh. Chem. 50, 375 [1928].

²⁵⁾ Kolthoff-Menzel, Die Maßanalyse II, 64 (2. Aufl.), Berlin 1931.

α -Oxy-isobuttersäure-methylen-ester^{6d}) (II).

Aus α -Oxy-isobuttersäure (50 g) und Trioxymethylen (19 g) unter Anwendung von wasser-freiem Natriumsulfat (2 g) als Kondensations-Mittel wurde der Ester nach 7-stdg. Erhitzen auf 150—165° in guter Ausbeute (42 g) gewonnen.

Sdp.₇₅₅ 149.5—150° (142°^{6d}). — $d_4^{20} = 1.0997$ ($d^{17} = 1.064$ ^{6d}). — $n_D^{20} = 1.41111$, $n_D^{20} = 1.41584$. — $M_\alpha = 26.10$ (ber. 26.30), $M_D = 26.21$ (26.39), $M_\beta = 26.48$ (26.66). — 0.3858, 0.5616 g Sbst. verbraucht. 11.60, 16.85 ccm 0.2865-*n*. Lauge; ber. 11.59. 16.89 ccm.

$c_E \sim 0.04$ — 0.05 . — $c_{HCl} = 0.2080$ (1), 0.2320 (2), 0.1955 (3), 0.0496 (4). — $k_{15} = 0.00106$ (3); $k_{25} = 0.00260$ (1), 0.00252 (2), 0.00258 (3), im Mittel 0.00257; $k_{35} = 0.00600$ (1), 0.00548 (2), 0.00649 (3), im Mittel 0.0060. — $k_{25}/k_{15} = 2.4$, $k_{35}/k_{25} = 2.3$. — Wasser-Verseifung ($c_{HCl} = 0$): $k_{w, 35} = 0.000078$.

Bei der niedrigen Katalysator-Konzentration $c_{HCl} = 0.0496$ (4) wurden erheblich größere *k*-Werte, z. B. für $k_{35} = 0.00736$, erhalten. Geht man jedoch von dem unreduzierten Wert $k_c = 0.000365$ aus und berechnet $k_{35} = (k_c - k_w)/c_{HCl} = (0.000365 - 0.000078)/0.0496 = 0.00574$, so resultiert ein Wert, der mit den übrigen k_{35} -Werten übereinstimmt. Ist die Reaktions-Geschwindigkeit, wie bei der Verbindung I, viel größer, so scheint die geringe Wasser-Verseifung sich weniger bemerkbar zu machen.

Als Beispiel einer Versuchs-Reihe bei 25° sei mitgeteilt: $k_c \times 10^6 = 519, 523, 496, 500, 522, 517, 485, 503, 487, 493, 504$, im Mittel 504; $k_{25} = 0.000504/0.1955(3) = 0.00258$. Die Versuche umfaßten die Zeit von 0 bis 4390 Min.

Methyl-äthyl-glykolsäure-methylen-ester (III).

Die Methyl-äthyl-glykolsäure²⁶) (19 g) wurde mit Trioxymethylen (8.5 g) und wasser-freiem Natriumsulfat (1 g) 8 Stdn. auf 150—165° erhitzt. Bei der fraktionierten Destillation ging der größte Teil (12 g) bei 165.5—166.5°/762 mm über. Angenehm campher-artig riechende Flüssigkeit.

$d_4^{20} = 1.0719$. — $n_D^{20} = 1.41592$, $n_D^{20} = 1.41777$, $n_D^{20} = 1.42284$. — $M_\alpha = 30.45$ (ber. 30.90), $M_D = 30.57$ (31.01), $M_\beta = 30.89$ (31.32). — 0.2075 g Sbst. verbraucht. 5.85 ccm 0.2865-*n*. Lauge; ber. 5.57.

$c_E \sim 0.02$ — 0.04 . — $c_{HCl} = 0.2080$ (1), 0.2320 (2), 0.1958 (3), 0.0510 (4), 0.0496 (5). — $k_{15} = 0.000278$ (3); $k_{25} = 0.000727$ (1), 0.000773 (2), 0.000734 (3), im Mittel 0.00074; $k_{35} = 0.00167$ (1), 0.00186 (2), 0.00184 (3), im Mittel 0.00179. — $k_{25}/k_{15} = 2.7$, $k_{35}/k_{25} = 2.4$.

Bei den niedrigen Katalysator-Konzentrationen 4 und 5 wurden z. B. für k_{25} die viel höheren Werte 0.00130 resp. 0.00135 erhalten, was ebenfalls auf die Wasser-Verseifung zurückzuführen ist.

Diäthyl-glykolsäure-methylen-ester (IV).

Dieses cyclische Misch-formal haben wir aus Diäthyl-glykolsäure²⁵) (42 g) in analoger Weise wie oben (15 g Trioxymethylen, 2 g Natriumsulfat und 1 g *p*-Toluol-sulfonsäure) als eine bei 68—69.5°/8—9 mm siedende, farblose Flüssigkeit (45 g) gewonnen.

$d_4^{20} = 1.0429$. — $n_D^{20} = 1.42218$, $n_D^{20} = 1.42426$, $n_D^{20} = 1.42945$. — $M_\alpha = 35.12$ (ber. 35.47), $M_D = 35.27$ (35.62), $M_\beta = 35.65$ (35.99). — 0.3981 g Sbst. verbraucht. 9.49 ccm 0.2938-*n* Lauge; ber. 9.40 ccm.

²⁶) Das Cyanhydrin wurde nach Bucherer u. Grolée, B. **39**, 1224 [1906], bereitet.

$k_E \sim 0.03-0.04$. — $c_{HCl} = 0.2080$ (1), 0.2320 (2), 0.1957 (3). — $k_{15} = 0.000138$ (3); $k_{25} = 0.00057$ (1), 0.00027 (2), 0.00036 (3), im Mittel 0.00040; $k_{35} = 0.00095$, 0.00078, 0.00101, im Mittel 0.00091. — $k_{25}/k_{15} = 2.9$, $k_{35}/k_{25} = 2.3$.

Die Konstanten der einzelnen Versuchs-Reihen zeigen in diesem Falle ausnahmsweise erhebliche Gefälle. Dementsprechend weichen die obigen Werte für 25° und ebenso für 35° stark voneinander ab.

Milchsäure-äthyliden-ester^{8a)} 8b) (V).

Die in angegebener Weise (I) präparierte Milchsäure (72 g) wurde mit Acetaldehyd (54 g) und *p*-Toluol-sulfonsäure (2 g) 10 Stdn. auf 160° erhitzt und der Ester aus dem Reaktions-Produkt in üblicher Weise in guter Ausbeute (60 g) erhalten.

Sdp.₇₆₉ 154—155° (149—151°^{8a)}). — $d_4^{20} = 1.0853$ ($d_4^{20} = 1.074$ ^{8a)}). — $n_D^{20} = 1.40719$, $n_D^{25} = 1.40923$ ($n_D^{25} = 1.4120$ ^{8a)}), $n_D^{30} = 1.41414$, $n_D^{35} = 1.41821$. — $M_\alpha = 26.33$ (ber. 26.30), $M_D = 26.45$ (26.36), $M_\beta = 26.73$ (26.66), $M_\gamma = 26.96$ (26.90). — 0.5263, 0.9799 g Sbst. verbraucht. 43.48, 80.85 ccm 0.1060-*n*. Lauge; ber. 42.78, 79.65 ccm.

$k_E \sim 0.03-0.05$. — $c_{HCl} = 0.1977$ (1), 0.2912, 0.2903, 0.2900 (2). — Gesamt-Reaktion (unreduziert): $k_{c, 15} = 0.0131$ (1), 0.0141 (2₁); $k_{c, 25} = 0.0357$ (1), 0.0450 (2₂); $k_{c, 35} = 0.095$ (1), 0.123 (2₃). — Wasser-Verseifung ($c_{HCl} = 0$): $k_{w, 15} = 0.00810$; $k_{w, 25} = 0.0232$, 0.0212, im Mittel 0.0222; $k_{w, 35} = 0.0566$, 0.0582, im Mittel 0.0574. — $k_{25}/k_{15} = 2.7$, $k_{35}/k_{25} = 2.6$. — Saure Verseifung (ber. aus k_c und k_w , auf 1-*n*. Salzsäure reduziert): $k_{s, 15} = 0.0253$, 0.0206, im Mittel 0.0230; $k_{s, 25} = 0.0683$, 0.0786, im Mittel 0.073; $k_{s, 35} = 0.190$, 0.226, im Mittel 0.208. — $k_{25}/k_{15} = 3.2$, $k_{35}/k_{25} = 2.84 \sim 2.8$.

α -Oxy-isobuttersäure-äthyliden-ester^{8a)} (VI).

Dieses cyclische Misch-acetal wurde aus α -Oxy-isobuttersäure (48 g), Acetaldehyd (28 g) und wasser-freiem Natriumsulfat (2 g) durch 7-stdg. Erhitzen des Gemisches auf 150° dargestellt. Ausbeute 49 g.

Sdp.₇₆₈ 151—152° (150 \pm 0.3°/745 mm^{8a)}). — $d_4^{20} = 1.0296$ ($d_4^{20} = 1.0226$ ^{8a)}). — $n_D^{20} = 1.40371$, $n_D^{25} = 1.40582$ ($n_D^{25} = 1.4034$ ^{8a)}), $n_D^{30} = 1.41041$. — $M_\alpha = 30.88$ (ber. 30.90), $M_D = 31.02$ (31.01), $M_\beta = 31.33$ (31.32). — 0.2796 g Sbst. verbraucht. 7.31 ccm 0.2865-*n*. Lauge; ber. 7.50 ccm.

$k_E \sim 0.03-0.04$. — $c_{HCl} = 0.1040$ (1), 0.1160 (2). — Gesamt-Reaktion: $k_{c, 25} = 0.00600$ (1), 0.00707 (2); $k_{c, 35} = 0.0193$ (1), 0.0212 (2). — Wasser-Verseifung: $k_{w, 25} = 0.00349$; $k_{w, 35} = 0.0095$. — $k_{35}/k_{25} = 2.7$. — Saure Verseifung (ber.): $k_{s, 25} = 0.0241$ (1), 0.0309 (2), im Mittel 0.0275; $k_{s, 35} = 0.094$ (1), 0.101 (2), im Mittel 0.098. — $k_{35}/k_{25} = 3.6$.

Methyl-äthyl-glykolsäure-äthyliden-ester (VII).

Analog wie die vorstehende Verbindung synthetisiert (aus 20 g Säure etwa 15 g Ester).

Sdp.₇₆₉ 169—170°. — $d_4^{20} = 1.0159$. — $n_D^{20} = 1.41167$, $n_D^{25} = 1.41364$, $n_D^{30} = 1.41878$. — $M_\alpha = 35.34$ (ber. 35.47), $M_D = 35.42$ (35.62), $M_\beta = 35.80$ (35.99). — 0.2915 g Sbst. verbraucht. 7.15 ccm 0.2865-*n*. Lauge; ber. 7.06 ccm.

$k_E \sim 0.02-0.03$. — $c_{HCl} = 0.1040$ (1), 0.2320 (2). — Gesamt-Reaktion: $k_{c, 25} = 0.00308$ (1), 0.00601 (2); $k_{c, 35} = 0.0091$ (1), 0.0176 (2). — Wasser-Verseifung: $k_{w, 25} = 0.00198$; $k_{w, 35} = 0.00446$. — $k_{35}/k_{25} = 2.3$. — Saure Verseifung (ber.): $k_{s, 25} = 0.0106$ (1), 0.0174 (2), im Mittel 0.0140; $k_{s, 35} = 0.0446$ (1), 0.0566 (2), im Mittel 0.0506. — $k_{35}/k_{25} = 3.6$.

Diäthyl-glykolsäure-äthyliden-ester (VIII).

In analoger Weise wie Verbindung IV dargestellt (aus 35 g Säure etwa 35 g Ester).

Sdp.₈₋₁₀ 69.5—72°. — $d_4^{20} = 1.0052$. — $n_D^{20} = 1.42198$, $n_D^{20} = 1.42408$, $n_D^{20} = 1.42951$. — $M_a = 39.97$ (ber. 40.07), $M_D = 40.14$ (40.24), $M_\beta = 40.59$ (40.66). — 0.3338 g Sbst. verbraucht. 7.38 ccm 0.2903-n. Lauge; ber. 7.27 ccm.

$c_B \sim 0.02-0.04$. — $c_{HCl} = 0.2320$ (1), 0.1040 (2), 0.1960 (3). — Gesamt-Reaktion: $k_{c, 25} = 0.00101$ (1), 0.000625 (2), 0.00105 (3); $k_{c, 35} = 0.00338$ (1), 0.00260 (2), 0.00304 (3). — Wasser-Verseifung: $k_{w, 25} = 0.000338$; $k_{w, 35} = 0.00102$. — $k_{35}/k_{25} = 3.0$. — Saure Verseifung (ber.): $k_{s, 25} = 0.00290$ (1), 0.00276 (2), 0.00363 (3), im Mittel 0.00310; $k_{s, 35} = 0.0102$ (1), 0.0152 (2), 0.0103 (3), im Mittel 0.0119. — $k_{35}/k_{25} = 3.8$.

Milchsäure-propyliden-ester (IX).

Die durch Erhitzen behandelte Milchsäure (25 g) wurde mit Propionaldehyd (25 g) und wasser-freiem Natriumsulfat (1 g) 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Der gesuchte cyclische Äther-ester (15 g) wurde als farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₉₋₂₀ 68—69° erhalten.

$d_4^{20} = 1.0499$. — $n_D^{20} = 1.41430$, $n_D^{20} = 1.41632$, $n_D^{20} = 1.42136$. — $M_a = 30.98$ (ber. 30.90), $M_D = 31.01$ (31.11), $M_\beta = 31.44$ (31.32). — 0.1139, 0.3062 g Sbst. verbraucht. 3.18, 8.26 ccm 0.2865-n. Lauge; ber. 3.06, 8.21 ccm.

Milchsäure-isobutyliden-ester (X).

Eine Mischung von Milchsäure (s. I; 32 g), Isobutyraldehyd (35 g) und *p*-Toluol-sulfonsäure (1 g) wird 6¹/₂ Stdn. auf 135° erhitzt und der entstandene Äther-ester (35 g) aus dem Reaktions-Gemisch in der früher angegebenen Weise isoliert.

Sdp.₁₄ 68—69.5°. — $d_4^{20} = 1.0186$. — $n_D^{20} = 1.41700$, $n_D^{20} = 1.41909$, $n_D^{20} = 1.42404$, $n_D^{20} = 1.42831$. — $M_a = 35.57$ (ber. 35.47), $M_D = 35.72$ (35.62), $M_\beta = 36.10$ (35.99), $M_\gamma = 36.32$ (36.32). — 0.3302, 0.2351 g Sbst. verbraucht. 21.89, 15.53 ccm 0.10434-n. Lauge; ber. 21.96, 15.64 ccm.

Der Finnischen Akademie der Wissenschaften danken wir für die gewährte Unterstützung zur Ausführung unserer Untersuchung.

126. P. Petrenko-Kritschenko: Schlußwort zu Das „angebliche“ Gesetz der Periodizität und das konjugierte System.

(Eingegangen am 28. Februar 1935.)

A. Hantzsch und A. Burawoy behaupten in ihrer letzten Veröffentlichung¹⁾, daß das Gesetz der Periodizität von ihnen vollständig entkräftet worden sei. Zur Charakteristik dieser Widerlegung sei folgendes bemerkt: Wie ich gezeigt habe²⁾, erklärt sich die Widerlegung durch mangelhaften Einblick in meine Aufsätze und unrichtige Auffassung des Gesetzes. Außerdem schrieben die Autoren früher³⁾: „Es existieren weder die ... behaupteten periodischen Änderungen von Erscheinungen durch Annäherung oder Anhäufung gewisser Gruppen ...“. Jetzt schreiben sie: „Petrenko-Kritschenko hat nicht erkannt, daß wir nicht die von ihm gefundenen Gesetzmäßigkeiten der Reaktionsfähigkeit halogener Methane ... kritisiert haben“. Diese zwei Behauptungen stehen miteinander im Widerspruch. Eine derartige Meinungs-Labilität läßt die Widerlegung wenig beweiskräftig erscheinen. Die Anerkennung der von mir festgestellten Regelmäßigkeiten der Aktivität von Halogenderivaten des Methans bekräftigen hingegen die von mir aus diesem Material abgeleitete Kritik des konjugierten Systems.

¹⁾ B. 68, 333 [1935].

²⁾ B. 67, 1349 [1934].

³⁾ B. 67, 788 [1934].