

56. Matti Herman Palomaa, Einar J. Salmi und Kauko Suoja: Studien über ätherartige Verbindungen, XXI. Mittel.*): Zur sauren Ester- und Äther-Hydrolyse der Dialkyl-carbonate.

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

(Eingegangen am 7. Januar 1939.)

A. Skrabal fand¹⁾, daß die Hydrolyse des Dimethyl-carbonats in saurer wäßriger Lösung unmeßbar langsam vor sich geht. Auch bei Carbonaten vom Typus $R.O.CO.O.CH_2.CH_2.O.R'$ mit primären Alkylgruppen R und R' zeigte sich eine solche Unempfindlichkeit gegen Wasserstoff-Ionen²⁾. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde Ähnliches beim Diäthyl-carbonat und bei den Methyl- und Äthyl-isopropyl-carbonaten mit sekundärer Alkylgruppe durch Anwendung der dilatometrischen Methode festgestellt, die der früher benutzten titrimetrischen überlegen ist. In den erwähnten Fällen hätte — auf Grund früherer Erfahrungen³⁾ — saure Ester-Hydrolyse eintreten müssen, die aber bei Carbonaten gänzlich ausbleiben scheint oder nur in sehr geringem Ausmaß erfolgt. Jedenfalls findet die Aufspaltung der Carbonate an der anhydridischen Sauerstoffbindung, $R.O \parallel CO \parallel O.R'$, nicht mit meßbarer Geschwindigkeit statt⁴⁾.

Andererseits ist gezeigt worden, daß die saure Hydrolyse der Ester mit tertiärer Alkohol-Komponente eine Äther-Hydrolyse ist, soweit diese tertiäre Gruppe keinen die Geschwindigkeit der Äther-Hydrolyse so stark herabsetzenden Substituenten enthält, daß die Ester-Hydrolyse sich als die schnellere beobachten läßt⁵⁾. Diese beiden Arten der Hydrolysen, deren Eintreten aller Wahrscheinlichkeit nach durch das Vorhandensein sowohl der anhydridischen als der ätherartigen Bindung am Kettensauerstoffatom in der Carbalkoxylgruppe bedingt ist, lassen sich wohl am besten mit Hilfe der Temperaturkoeffizienten ihrer Geschwindigkeit voneinander unterscheiden⁶⁾.

Es war nicht ohne Interesse festzustellen, ob die Carbonate mit geeigneter tertiärer Alkylgruppe R' auch ätherartig hydrolysiert werden können. Die Aufspaltung würde dabei also an der ätherartigen Bindung des Sauerstoffs, $R.O.CO.O \parallel R'$, erfolgen. Als tertiäres Alkyl wählten wir die *tert.* Butylgruppe an, die als Alkylkomponente in Acetat, Propionat und Methoxyacetat die Äther-Hydrolyse bewirkt³⁾. Weil die Herstellung der *tert.* Alkylcarbonate mit Schwierigkeiten verbunden ist, mußten wir uns mit zwei Carbonaten begnügen. Beide, das Äthyl-*tert.*-butyl- und *n*-Propyl-*tert.*-

*) XX. Mittel.: Palomaa u. Erikoski, B. **71**, 574 [1938].1) Monatsh. Chem. **38**, 316 [1917].2) Salmi, Ann. Univ. Aboensis A **3**, Nr. 3, 88 [1932].3) Palomaa, Salmi, Jansson u. Salo, B. **68**, 304 [1935].4) E. H. Ingold u. C. K. Ingold, Journ. chem Soc. London **1932**, 756; Hinshelwood u. Legard, ebenda **1935**, 593; vergl. weiter Goldschmidt, „Stereochemie“ (Leipzig 1933), S. 97.

5) Palomaa, Salmi, Jansson u. Salo, l. c., Verbindung VI. Ebenda (S. 303) auch Literaturangaben.

6) Salmi, Ann. Univ. Aboensis A **3**, Nr. 3, 119 [1932]; Palomaa u. Jaakkola, B. **67**, 949 [1934]; Palomaa, Salmi, Jansson u. Salo, l. c. — Ein weiteres Unterscheidungs-Merkmal ist der abweichende Einfluß des Methyls im Vergleich zu den übrigen primären Alkylen, vergl. z. B. Palomaa u. Jaakkola, B. **67**, 951 [1934].

butyl-carbonat, werden wirklich in saurer Lösung hydrolytisch gespalten; nach den Temperaturkoeffizienten 3.9 und 3.6 zu schließen, handelt es sich dabei um eine typische Äther-Hydrolyse.

Hydrolysenversuche in 50-vol.-proz. Dioxan-Wasser-Lösung.

Temp.	C_{HCl}	k'	$k_s = \frac{k'}{C_{HCl}}$
Äthyl- <i>tert.</i> -butyl-carbonat.			
25°	0.2075	0.000289	0.00139
	0.2075	0.000275	0.00132
		k_s^{25} im Mittel	0.00136
35°	0.2075	0.00111	0.00535
	0.2075	0.00106	0.00511
		k_s^{35} im Mittel	0.00523
Temperaturkoeff. $k_{35} : k_{25} = 3.9.$			
<i>n</i> -Propyl- <i>tert.</i> -butyl-carbonat.			
25°	0.2075	0.000290	0.00140
	0.2075	0.000294	0.00142
	0.4015	0.000600	0.00149
		k_s^{25} im Mittel	0.00144
35°	0.2075	0.00109	0.00525
	0.2075	0.00106	0.00511
		k_s^{35} im Mittel	0.00518

Temperaturkoeff. $k_{35} : k_{25} = 3.6.$

Die Hydrolysenversuche wurden in 50-vol.-proz. Dioxan-Wasser-Lösung durchgeführt, weil die Carbonate, abweichend z. B. von den entsprechenden Alkoxyacetaten, trotz mehrerer Sauerstoffatome in Wasser ungemein schwerlöslich sind. Die erhaltenen Werte sind mit den in Wasserlösung bestimmten nicht direkt vergleichbar. Ebensovienig wie bei den übrigen Estern beeinflußt bei den jetzt besprochenen der Übergang $O.CH_2.CH_3 \rightarrow O.CH_2.CH_2.CH_3$ die Geschwindigkeit der sauren Hydrolyse. Die mit zwei verschiedenen Konzentrationen an Katalysatorsäure erzielten k' -Werte, die sich auf das *n*-Propyl-*tert.*-butyl-carbonat bei 25° beziehen, zeigen, daß es sich hierbei um eine durch Wasserstoffion katalysierte Hydrolyse und nicht um eine unkatalysierte Wasserverseifung handelt.

Weil zu erwarten war, daß die zur Verfolgung der Hydrolyse bei den Estern von uns angewandte dilatometrische Methode auch bei den Äthern geeignet wäre, wurden vergleichshalber auch einige Bestimmungen über die saure Hydrolyse der Methyl-*tert.*-butyl- und Äthyl-*tert.*-butyl-äther unternommen. Es wurde jedoch festgestellt, daß die mit Äthern angestellten Versuche bei weitem nicht so gut reproduzierbare Werte ergaben wie die mit Carbonaten. Unter Anwendung der oben besprochenen Dioxan-Wasser-Lösung wurden für den Äthyl-*tert.*-butyl-äther folgende k_s -Werte erhalten:

$$k_s^{25} = 0.00549, k_s^{35} = 0.0219, k_{35} : k_{25} = 4.0.$$

Der Temperaturkoeffizient ist von derselben Größenordnung wie der früher bei der Äther-Hydrolyse der Acetale und Ester beobachtete. Für den Methyl-*tert.*-butyl-äther wurde der k_s^{25} -Wert 0.000934 gewonnen. Weil aber die einzelnen k_s -Werte der Versuchsreihe dieser Verbindung beträchtlich schwanken, kann der angegebene Mittelwert nicht als vollkommen zuverlässig angesehen werden, wenn er auch die richtige Größenordnung angibt. Es sei bemerkt, daß die dilatometrische Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeit eines anderen Methylderivats, des Dimethyl-formals auch mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft war⁷⁾. Das Verhältnis unter Anwendung der obigen k_s^{25} -Werte ist

$$k_s^{25} \text{ Äth.}-\textit{tert.}-\textit{but.}-\textit{äth.} : k_s^{25} \text{ Meth.}-\textit{tert.}-\textit{but.}-\textit{äth.} = 0.00549 : 0.000934 = 5.87.$$

Bei den entsprechenden Dialkyl-formalen⁷⁾ betrug das Verhältnis 0.0105/2: 0.00187/2 = 5.62. Die Übereinstimmung der Verhältniszahlen könnte als weiterer Beweis dafür angesehen werden, daß die Formal- und Äther-Hydrolysen in ihren Reaktionsmechanismen einander analog sind.

Beschreibung der Versuche.

Das von uns benützte Dilatometer und dessen Handhabung sind schon früher beschrieben worden⁸⁾. Das Dilatometer ist besonders empfindlich, auch gegen geringere Temperaturschwankungen. Wir versuchten, diesem Nachteil dadurch abzuweichen, daß, während das Fortschreiten der Hydrolysenreaktion verfolgt wurde, gleichzeitig die Temperatur des Thermostaten mittels eines Beckmann-Thermometers beobachtet und die Korrekturen zufolge der Temperaturschwankungen berücksichtigt wurden. Diese Methode empfiehlt sich aber nicht, weil das Thermometer und das Dilatometer nicht mit gleicher Schnelligkeit auf Temperaturveränderung reagieren, denn sowohl die Volumina als die Wärmeleitungsvermögen ihrer Flüssigkeiten weichen weit von einander ab. Dem Übelstand wurde dadurch am besten abgeholfen, daß die von den Temperaturschwankungen herrührenden Volumenkorrekturen mit Hilfe eines anderen Dilatometers bestimmt wurden⁹⁾, der, mit der Katalysatorflüssigkeit allein gefüllt, dicht neben dem ersten Dilatometer stand.

Die *n*-Alkyl-*tert.*-butyl-äther wurden nach der von Norris und Rigby¹⁰⁾ angegebenen Methode hergestellt, jedoch unter Anwendung von Phosphorsäure statt der aus dem *tert.* Butylalkohol leicht Wasser abspaltenden Schwefelsäure. Nach dieser Methode werden die Verbindungen unschwer und besonders rein gewonnen, was seinerseits auch dafür spricht, daß neben der Bildung des gemischten Äthers diejenige des Di-*tert.*-butyl-äthers ausgeschlossen ist.

Obgleich die in saurer Lösung unhydrolysierbaren Carbonate primärer und sekundärer Alkohole für diese Untersuchung ohne wesentliche Bedeutung waren, wurden viele von diesen sonst interessanten Verbindungen nach der

⁷⁾ Palomaa u. Salonen, B. **67**, 428 [1934].

⁸⁾ Palomaa u. Salonen, B. **67**, 425 [1934].

⁹⁾ Palomaa u. Honkanen, B. **70**, 2202 [1937]: Differenzmethode.

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2088 [1932].

Methode von Boehringer & Soehne G. m. b. H.¹¹⁾ unter Anwendung von Pyridin als tertiäre Base dargestellt. Sie zeigten nach Reinigung durch Fraktionieren folgende physikalische Eigenschaften:

Dimethyl-carbonat: Sdp.₇₄₆ 89.7—90.0°. — d_4^{20} : 1.068. — n_D^{20} : 1.36710, n_D^{30} : 1.36889, n_B^{20} : 1.37288, n_B^{30} : 1.37968. — $M_a = 18.94$ (ber. 19.26), $M_D = 19.02$ (19.35), $M_B = 19.20$ (19.55), $M_\gamma = 19.36$ (19.72).

Methyl-äthyl-carbonat: Sdp.₇₆₅ 107.2—107.8°. — d_4^{20} : 1.012. — n_D^{20} : 1.37599, n_D^{30} : 1.37785, n_B^{20} : 1.38211, n_B^{30} : 1.38582. — $M_a = 23.59$ (ber. 23.86), $M_D = 23.70$ (23.97), $M_B = 23.94$ (24.22), $M_\gamma = 24.14$ (24.43).

Methyl-*n*-propyl-carbonat: Sdp.₇₆₉ 129.4—130.0°. — d_4^{20} : 0.9836. — n_D^{20} : 1.38647, n_D^{30} : 1.38838, n_B^{20} : 1.39276, n_B^{30} : 1.39652. — $M_a = 28.25$ (ber. 28.46), $M_D = 28.35$ (28.59), $M_B = 28.64$ (28.89), $M_\gamma = 28.88$ (29.14).

Methyl-*n*-butyl-carbonat: Sdp.₇₄₈ 149.8—150.0°. — d_4^{20} : 0.9655. — n_D^{20} : 1.39469, n_D^{30} : 1.39662, n_B^{20} : 1.40118, n_B^{30} : 1.40502. — $M_a = 32.78$ (ber. 33.05), $M_D = 32.92$ (33.21), $M_B = 33.26$ (33.55), $M_\gamma = 33.54$ (33.85).

Methyl-isopropyl-carbonat: Sdp.₇₅₇ 115.6—116.4°. — d_4^{20} : 0.9746. — n_D^{20} : 1.38370, n_D^{30} : 1.38563, n_B^{20} : 1.39022, n_B^{30} : 1.39403. — $M_a = 28.31$ (ber. 28.46), $M_D = 28.43$ (28.59), $M_B = 28.74$ (28.89), $M_\gamma = 28.98$ (29.14).

0.1593 g Sbst.: 0.2983 g CO₂, 0.1205 g H₂O.

C₅H₁₀O₃. Ber. C 50.81, H 8.54. Gef. C 51.07, H 8.47.

Diäthyl-carbonat: Sdp.₇₄₄ 124.6—124.8°. — d_4^{20} : 0.9747. — n_D^{20} : 1.38266, n_D^{30} : 1.38449, n_B^{20} : 1.38894, n_B^{30} : 1.39269. — $M_a = 28.24$ (ber. 28.46), $M_D = 28.36$ (28.59), $M_B = 28.65$ (28.89), $M_\gamma = 28.89$ (29.14).

Äthyl-*n*-propyl-carbonat: Sdp.₇₆₇ 145.3—145.8°. — d_4^{20} : 0.9568. — n_D^{20} : 1.39159, n_D^{30} : 1.39351, n_B^{20} : 1.39807, n_B^{30} : 1.40186. — $M_a = 32.84$ (ber. 33.05), $M_D = 32.99$ (33.21), $M_B = 33.33$ (33.55), $M_\gamma = 33.61$ (33.85).

Äthyl-*n*-butyl-carbonat: Sdp.₇₅₃ 165.3—165.5°. — d_4^{20} : 0.9433. — n_D^{20} : 1.39860, n_D^{30} : 1.40064, n_B^{20} : 1.40528, n_B^{30} : 1.40933. — $M_a = 37.44$ (ber. 37.65), $M_D = 37.61$ (37.82), $M_B = 38.00$ (38.22), $M_\gamma = 38.32$ (38.56).

Äthyl-isopropyl-carbonat: Sdp.₇₅₆ 132.7—133.4°. — d_4^{20} : 0.9477. — n_D^{20} : 1.38610, n_D^{30} : 1.38797, n_B^{20} : 1.39246, n_B^{30} : 1.39624. — $M_a = 32.75$ (ber. 33.05), $M_D = 32.89$ (33.21), $M_B = 33.23$ (33.55), $M_\gamma = 33.51$ (33.85).

Di-*n*-propyl-carbonat: Sdp.₇₅₀ 162.7—163.0°. — d_4^{20} : 0.9435. — n_D^{20} : 1.39862, n_D^{30} : 1.40077, n_B^{20} : 1.40548, n_B^{30} : 1.40936. — $M_a = 37.43$ (ber. 37.65), $M_D = 37.61$ (37.82), $M_B = 38.00$ (38.22), $M_\gamma = 38.32$ (38.56).

n-Propyl-*n*-butyl-carbonat: Sdp.₇₄₆ 183.0—183.5°. — d_4^{20} : 0.9326. — n_D^{20} : 1.40461, n_D^{30} : 1.40664, n_B^{20} : 1.41134, n_B^{30} : 1.41288. — $M_a = 42.05$ (ber. 42.25), $M_D = 42.23$ (42.44), $M_B = 42.66$ (42.89), $M_\gamma = 42.80$ (43.03).

n-Propyl-isopropyl-carbonat: Sdp.₇₅₈ 155.2—155.6°. — d_4^{20} : 0.9338. — n_D^{20} : 1.39478, n_D^{30} : 1.39667, n_B^{20} : 1.40122, n_B^{30} : 1.40510. — $M_a = 37.49$ (ber. 37.65), $M_D = 37.67$ (37.82), $M_B = 38.04$ (38.22), $M_\gamma = 38.36$ (38.56).

0.2014 g Sbst.: 0.4260 g CO₂, 0.1743 g H₂O.

C₇H₁₄O₃. Ber. C 57.49, H 9.66. Gef. C 57.69, H 9.69.

Die oben genannte Methode, nach der sich die Carbonate primärer und sekundärer Alkohole sehr vorteilhaft herstellen lassen, empfiehlt sich durchaus nicht bei Darstellung der entsprechenden Carbonate aus *tert.* Butylalkohol ol. Dies ist um so mehr unerwartet, als sich *tert.* Alkylester nach ana-

¹¹⁾ C. 1924 I, 964; vergl. auch Salmi, Ann. Univ. Aboensis A 3, Nr. 3, 63 [1932].

loger Methode aus anderen Säurechloriden und aus dem *tert.* Butylalkohol herstellen lassen. Wir gelangten jedoch zu den erhofften Äthyl-*tert.* butyl- und *n*-Propyl-*tert.*-butyl-carbonaten, indem wir die Äthyl- und *n*-Propylchlorcarbonate auf Na-*tert.*-Butylat einwirken ließen. Dieses läßt sich alkoholfrei darstellen, indem man Natriumamid mit der berechneten Menge *tert.* Butylalkohol in Ätherlösung umsetzt. Das bei der Reaktion freiwerdende Ammoniak wird durch Abdampfen des Äthers unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Nach dem Zusatz des Äthers läßt man das Alkoholat mit dem zugetropften Chlorcarbonat reagieren. Die gebildeten Carbonate werden im Vak. fraktioniert. Unsere zahlreichen Versuche zur Darstellung des Methyl-*tert.*-butyl-carbonats scheiterten trotz der Zuhilfenahme des Na-Butylat-Verfahrens.

Äthyl-*tert.*-butyl-carbonat, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$: Sdp.₁₋₂ 23.8—24.4°. — d_4^{20} : 0.9385. — n_D^{20} : 1.39275, n_D^{25} : 1.39468, n_D^{30} : 1.39932, n_D^{35} : 1.40750. — M_a = 37.16 (ber. 37.65), M_D = 37.32 (37.82), M_β = 37.71 (38.22), M_γ = 38.37 (38.56).

0.1311 g Sbst.: 0.2753 g CO_2 , 0.1151 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 57.49, H 9.66. Gef. C 57.27, H 9.83.

n-Propyl-*tert.*-butyl-carbonat, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$: Sdp.₁₂₋₁₃ 58.0° bis 59.0°. — d_4^{20} : 0.9302. — n_D^{20} : 1.40018, n_D^{25} : 1.40213, n_D^{30} : 1.40690, n_D^{35} : 1.41503. — M_a = 41.75 (ber. 42.25), M_D = 41.93 (42.44), M_β = 42.36 (42.89), M_γ = 43.11 (43.27).

0.1262 g Sbst.: 0.2786 g CO_2 , 0.1126 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 59.95, H 10.07. Gef. C 60.21, H 9.98.

57. Matti Herman Palomaa und Tauno Kalevi Kaski: Studien über ätherartige Verbindungen, XXII, Mitteil.*): Synthese der Äther-acetale mit Hilfe der 3-Halogen-äther.

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

(Eingegangen am 7. Januar 1939.)

Nachdem festgestellt war, daß die 3-Halogen-äther, namentlich der Methyl-3-chlorpropyl-äther, $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$, leicht zu gewinnen und in normaler Weise mit Magnesium in Reaktion zu bringen sind¹⁾, schien es von Interesse, einige weitere synthetische Versuche mit dem erhaltenen Grignard-Reagens anzustellen. Unser Bestreben galt diesmal der Auffindung einer Methode zur Verlängerung der homologen Reihe Äther-acetale, $\text{R}\cdot\text{O}\cdot[\text{CH}_2]_n\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{R}')_2$, deren erste Glieder mit $n = 0, 1, 2$ schon bekannt sind, deren höhere mit $n \geq 3$ dagegen unbekannt sein dürften.

Als Reaktions-Partner benutzten wir den von Tschitschibabin²⁾ und von Bodroux³⁾ zur Acetal- bzw. Aldehyd-Synthese angewandten Orthoameisensäure-ester. Die Reaktionsfolge ist also:

*) XXI. Mitteil.: Palomaa, Salmi u. Suoja, s. die vorangehende Mitteil.

1) Palomaa u. R. Jansson, B. **64**, 1606 [1931]; Palomaa u. Erikoski, B. **71**, 574 [1938].

2) B. **37**, 187 [1904].

3) Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 92, 700 [1904].