

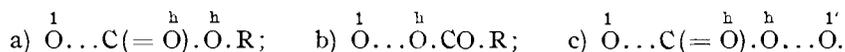
175. M. H. Palomaa und K. R. Tukkimäki: Studien über äther-artige Verbindungen, XVI. Mitteil.¹⁾: Über den Einfluß des Sauerstoffs in der Atom-Kette auf die Veresterung und Verseifung.

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

(Eingegangen am 5. April 1935.)

In einer ausführlicheren Arbeit^{2a)} wurde der Einfluß des Orts des Sauerstoffs in der Atom-Kette auf die Geschwindigkeit der sauren Verseifung untersucht. Auf Grund der Resultate in dieser und in drei anderen Arbeiten^{2b) 2c) 2d)}, sowie in der Literatur³⁾ wurde festgestellt^{2d)}, daß der Einfluß, den die Substitution einer Methylen-Gruppe durch Sauerstoff oder durch eine Carbonyl-Gruppe in normalen Verbindungen der Fett-Reihe ausübt, von zweierlei Art ist: A) die Affinitäts-Größe wird durch Sauerstoff in der Regel herabgesetzt, und bei mittlerer Entfernung des Sauerstoffs tritt ein ausgeprägtes Minimum hervor. Größen dieser Art sind die Geschwindigkeits-Konstanten für die saure Verseifung der Ester, Amide und Cyanide, für die Veresterung der Säuren in Gegenwart von Katalysatoren usw. B) Die Affinitäts-Größe wird durch Sauerstoff erhöht, und statt des Minimums nehmen die Zahlen mit der Entfernung des Sauerstoffs allmählich ab. Größen der letzteren Art sind die elektrolytischen Dissoziations-Konstanten der Säuren und die Geschwindigkeits-Konstanten für die alkalische Verseifung der Ester.

Das Minimum wird vom Sauerstoff in jeder Form, also als Hydroxyl-, Äther- und Carbonyl-Sauerstoff, hervorgerufen. Was speziell die Ester betrifft, so können die beeinflussenden Sauerstoffatome auf der Seite des Säure-Radikals oder des Alkohol-Radikals oder auf beiden Seiten liegen. Folgende schematische Ketten-Formeln werden das Gesagte verdeutlichen:



Als Beispiele für die erforschten Verbindungen der Typen a und b seien die [Äther-säure]-ester, $\text{R} \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}'$, und die [Äther-alkohol]-ester, $\text{R} \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}'$, erwähnt. Im Falle des Minimums ist $h = 4$ (b) bzw. $h = 5$ (a). Die dazwischen liegende 4.5-Bindung der reaktiven funktionellen Gruppe nimmt somit bei den Typen a und b eine symmetrische Stellung zu den beeinflussenden Sauerstoffatomen ein^{2d)}.

Die späteren Untersuchungen⁴⁾ waren auf die Verbindungen der Typen b und c, in erster Linie auf die Alkyl-acyl-formale, $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}'$, gerichtet. Je nach den Radikalen R und R' zeigte die saure Verseifung Übergänge zwischen der Acetal (=Äther)-Hydrolyse und der Ester-Hydrolyse^{4b) 4c)}, so daß die Frage bezüglich des Minimums bei den [Äther-alkohol]-estern mit Vorbehalt zu beantworten ist.

¹⁾ XV. Mitteil.: Palomaa, Salmi u. Wallin, B. **68**, 609 [1935].

²⁾ a) Palomaa, Annal. Acad. Scient. Fennicae (A) **4**, Nr. 2 [1913]; C. **1913**, II 1956. — b) Ibid. (A) **3**, Nr. 2 [1911]; C. **1912**, II 595. — c) Ibid. (A) **5**, Nr. 4 [1914]; C. **1918**, I 1143. — d) Ibid. (A) **10**, Nr. 16 [1917]; C. **1918**, I 1144.

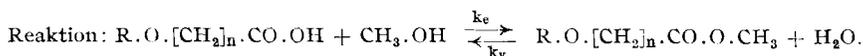
³⁾ a) Kilpi, Dissertat., Helsinki 1911; Ztschr. physikal. Chem. **80**, 188 [1912], **86**, 676 [1914]. — b) Kailan, ibid. **85**, 758 [1913].

⁴⁾ a) Salmi, Dissertat., Turku 1932. — b) Palomaa u. Herna, B. **66**, 305 [1933]. — c) Palomaa u. Jaakkola, B. **67**, 949 [1934].

Die vorliegende Untersuchung befaßt sich mit den zum Typus a gehörigen Äther-säuren und deren Estern, genau gesagt mit der umkehrbaren, durch Salzsäure katalysierten Reaktion $R.O.[CH_2]_n.CO.OH + CH_3.OH \rightleftharpoons R.O.[CH_2]_n.CO.O.CH_3 + H_2O$. Die Reaktion von rechts nach links, d. i. die saure Verseifung der [Äther-säure]-ester, wurde schon früher in wäßriger Lösung erforscht^{2a) 3)}. Es war somit zunächst die Frage zu beantworten, ob auch bei der Veresterung das relative Minimum bei den β -Verbindungen ($n=2, h=5$) zu finden ist, also entsprechend den Befunden in der Oxalsäure-Reihe^{2d), 3b)}. Weiter sollte der Einfluß des neuen Lösungsmittels, eines äquimolekularen Gemisches von Wasser und Methylalkohol, festgestellt werden.

Die Messungen wurden bei 15°, 25° und 35° ausgeführt. Die nach den Formeln $k_e + k_v = (1/t) \cdot \ln[a/(a-x-x/K)]$ und $k_e/k_v = K$, mit einer Minute als Zeit-Einheit berechneten und auf 1-n. Salzsäure reduzierten Geschwindigkeits-Konstanten der Veresterung k_e und der Verseifung k_v sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Als Vergleichs-Substanz wurde wie früher^{2a) 2d)} die *n*-Buttersäure benutzt.

Tabelle 1.



Verbindung	n	R	15°		25°		35°		$k_{e,25}$	$k_{v,25}$	$k_{e,35}$	$k_{v,35}$
			$k_e \cdot 10^4$	$k_v \cdot 10^4$	$k_e \cdot 10^4$	$k_v \cdot 10^4$	$k_e \cdot 10^4$	$k_v \cdot 10^4$	$k_{e,15}$	$k_{v,15}$	$k_{e,35}$	$k_{v,35}$
I	1	CH ₃	37.0	11.6	95.7	32.4	226	73.7	2.59	2.80	2.36	2.27
II	1	C ₂ H ₅	36.5	10.9	95.4	30.2	225	72.4	2.61	2.77	2.36	2.40
III	1	<i>n</i> -C ₃ H ₇	36.4	10.5	94.6	29.5	224	70.5	2.60	2.81	2.37	2.39
IV	1	<i>i</i> -C ₃ H ₇	41.7	11.5	102	25.8	248	76.5	2.45	2.24	2.43	2.96
V	1	<i>n</i> -C ₄ H ₉	37.2	10.6	91.7	28.0	221	72.3	2.47	2.64	2.41	2.58
VI	1	<i>i</i> -C ₄ H ₉	41.2	12.4	105	34.2	251	85.0	2.55	2.76	2.39	2.49
VII	2	CH ₃	18.6	3.24	45.8	8.44	108	22.0	2.46	2.61	2.36	2.61
VIII	2	C ₂ H ₅	19.3	3.30	47.0	8.49	111	22.3	2.44	2.57	2.36	2.63
IX	2	<i>n</i> -C ₃ H ₇	19.5	3.59	46.0	8.59	112	22.6	2.36	2.45	2.43	2.63
X	2	<i>i</i> -C ₃ H ₇	20.0	3.38	48.7	9.38	117	22.2	2.44	2.78	2.40	2.37
XI	2	<i>n</i> -C ₄ H ₉	22.2	3.72	46.4	8.54	115	21.9	2.09	2.30	2.48	2.56
XII	2	<i>i</i> -C ₄ H ₉	19.7	3.25	47.4	8.49	115	21.7	2.41	2.61	2.43	2.56
XIII	3	CH ₃	51.0	8.76	116	23.6	250	56.3	2.27	2.69	2.16	2.39
XIV	3	C ₂ H ₅	50.7	8.48	117	23.7	256	57.1	2.31	2.79	2.19	2.41
XV	3	<i>n</i> -C ₃ H ₇	50.3	8.14	116	22.1	251	51.6	2.31	2.72	2.16	2.33
XVI	3	<i>n</i> -C ₄ H ₉	50.3	8.38	117	21.4	246	46.4	2.33	2.55	2.10	2.17
XVII	4	CH ₃	55.2	9.38	127	25.3	278	56.7	2.30	2.70	2.19	2.24
XVIII	4	C ₂ H ₅	55.9	9.30	130	25.9	293	59.0	2.33	2.78	2.25	2.28
XIX		<i>n</i> -Buttersäure	52.9	9.27	121	24.5	268	58.5	2.29	2.64	2.21	2.39

Aus den obigen Zahlen geht hervor, daß das Reaktions-Minimum nicht nur für die saure Verseifung^{2a)}, sondern auch für die Veresterung

⁵⁾ Drushel u. Dean, Amer. Journ. Science [4] **34**, 293 [1912], **35**, 486 [1913]; Drushel, ibid. **39**, 113 [1915]; C. **1912**, II 1725, **1913**, II 135, **1915**, I 527.

bei den β -Verbindungen ($n = 2$, $h = 5$) zu finden ist. Dieser Befund stimmt folglich mit dem in der Oxalsäure-Reihe, $-\overset{1}{\text{O}}(\overset{1}{\text{O}}=\overset{2}{\text{C}}\dots\overset{h-1}{\text{C}}(\overset{h}{\text{O}}=\overset{h}{\text{O}})-$, gemachten überein. Hier kommt nämlich ebenfalls ein ausgeprägtes Minimum beim Abstand $h = 5$ bzw. $h-1 = 4$, also bei der Malonsäure^{2d)3b)}, zum Vorschein. Der Tabelle ist weiter zu entnehmen, daß die verschiedenen Alkyle R in ihrem Einfluß auf die Geschwindigkeits-Konstanten k_e und k_v und auf die Temperatur-Koeffizienten derselben einander ziemlich nahe kommen. Die letztgenannten Größen sind außerdem, im Gegensatz zu den erstgenannten, in den Grenzen $n = 1-4$ nahezu gleich und stehen auf der Höhe derjenigen der n -Buttersäure. Wir können deshalb unsere Betrachtungen auf die Verbindungen mit $R = \text{CH}_3$ und C_2H_5 und auf die Temperatur 25° beschränken und benutzen zweckmäßig die Mittel aus den k -Werten der Methoxy- und Äthoxy-Verbindungen, z. B. $[\frac{k_{e, 25}(\text{I}) + k_{e, 25}(\text{II})}{2}] = (0.00957 + 0.00954)/2 = 0.00956$. Die Zahlen-Reihen C der Tabelle 2 leiten sich in dieser Weise aus der Tabelle 1 ab. Die in gleicher Weise entstandene Zahlen-Reihe D bezieht sich auf die saure Verseifung der Methylester derselben Säuren in wäßriger Lösung^{2a)}. Die Zahlen-Reihen E endlich geben die Veresterungs- und Verseifungs-Konstanten der Oxalsäure-Serie in einer 50-vol.-proz. Wasser-Methylalkohol-Lösung^{2c)}, auf die gleichen Einheiten umgerechnet, wieder.

Tabelle 2.

Abstand h nach 1 O ₁₋₂ ...C(=O).O	C		D	E	
	$k_e \cdot 10^4$	$k_v \cdot 10^4$	$k_v \cdot 10^4$	$k_e \cdot 10^4$	$k_v \cdot 10^4$
3	—	0?	0 ⁶⁾	—	—
4 (= α)	95.6	31.3	37.1	41.0	51.3
5 (= β)	46.4	8.46	14.7	17.1	8.45
6 (= γ)	116.5	23.7	33.2	25.8	10.8
7 (= δ)	128.5	25.6	39.2	65.7	25.3
8 (= ϵ)	—	—	—	74.7	28.3
9 (= ζ)	—	—	—	78.3	28.7
10 (= η)	—	—	—	81.0	29.7
11 (= θ)	—	—	—	77.3	28.2
12 (= ι)	—	—	—	65.3	18.7
n -Buttersäure	121	24.5	44.4	81.8	31.0
Propionsäure ⁷⁾	220	42.5	72.4	—	—

Die neuen Zahlen-Reihen C gehören, was den Einfluß des Sauerstoffs betrifft, den anfangs genannten Affinitäts-Größen der ersten Art A zu. Die γ - und δ -Verbindungen kommen in diesem Falle der n -Buttersäure nahe bzw. übertreffen sie.

Die Größen für n -Buttersäure erlauben, den Einfluß der Lösungsmittel-Komponenten des Wassers und des Methylalkohols in drei verschiedenen Konzentrationen zu verfolgen. Im Falle D hat man es, wie erwähnt, mit

⁶⁾ Nach den Versuchen von Skrabal, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien **126**, 179 [1917], mit Kohlensäure-estern.

⁷⁾ Die beiden ersten Zahlen sind einer späteren Mitteilung entnommen.

einer wäßrigen Lösung, im Falle E mit einer wäßrig-methylalkoholischen Lösung von 50 Vol.-%, was dem Molen-Verhältnis 1:0.446 oder den Molen-Brüchen 0.692 und 0.308 entspricht, und im Falle C mit einer äquimolekularen Mischung der beiden Bestandteile zu tun. Das Verhältnis der Molen-Brüche beträgt in den Fällen D, E und C für das Wasser 1:0.692:0.500, für den Methylalkohol 0:0.308:0.500. Das entsprechende Verhältnis der $k_v \cdot 10^4$ -Werte der *n*-Buttersäure ist $44.4:31.0:24.5 = 1:0.698:0.552$, das dem Verhältnis der Molen-Brüche des Wassers in den resp. Lösungen nahekommt. Dem Verhältnis $44.4:24.5 = 1:0.552$ bei der *n*-Buttersäure entspricht das Verhältnis $72.4:42.5 = 1:0.587$ bei der Propionsäure. Das Verhältnis der $k_p \cdot 10^4$ -Werte der *n*-Buttersäure in den Fällen E und C ist $81.8:121 = 0.338:0.500$, während die Molen-Brüche des Methylalkohols 0.308 und 0.500 betragen. In den hier besprochenen Fällen werden somit die Veresterung und die Verseifung in saurer Lösung annähernd im Verhältnis der Molen-Brüche der an der Reaktion teilnehmenden Lösungsmittel-Komponente beeinflußt.

Das Verhalten der Äther-säuren bzw. ihrer Methylester in den Reihen C und D beansprucht besonderes Interesse. Die $k_v \cdot 10^4$ -Werte 14.7 und 8.46 der β -Verbindungen ($h = 5$) verhalten sich wie 1:0.576, also annähernd wie die der Methylester der Propionsäure (1:0.587) und der *n*-Buttersäure (1:0.552). Für die β -Verbindungen gilt demnach das von den untersuchten Fettsäure-estern Gesagte, daß nämlich die saure Verseifung vom Wasser annähernd im Verhältnis zu dessen jeweiliger Molekular-Konzentration beeinflußt wird. Die α -Verbindungen ($h = 4$), mit den $k_v \cdot 10^4$ -Werten 37.1 und 31.3 und dem Verhältnis 1:0.844 derselben, weichen von den β -Verbindungen schroff ab. Die γ - und δ -Verbindungen mit den entsprechenden Verhältnissen 1:0.714 resp. 1:0.653 nehmen eine Mittelstellung ein. — Es sei hier nochmals bemerkt, daß die obigen Zahlen für eine größere Anzahl Verbindungen gelten, denn die verschiedenen Alkyle R von Methyl bis Isobutyl kommen in ihrem Einfluß einander ziemlich gleich. Die größeren Abweichungen, wie z. B. die der $k_v \cdot 25$ -Werte der Verbindungen IV und X in der Tabelle 1, enthüllen sich nach den anomalen Temperatur-Koeffizienten als Versuchsfehler.

Aus den obigen Resultaten geht hervor, daß bezüglich gewisser Reaktionen in solchen Lösungsmitteln, die selbst Reaktions-Partner sind, Übergänge zwischen folgenden zwei Extrem-Fällen vorkommen: 1) Die Reaktions-Geschwindigkeit verändert sich parallel mit der Molekular-Konzentration des an der Reaktion teilnehmenden Lösungsmittels bzw. der Komponente desselben. 2) Der Einfluß des an der Reaktion teilnehmenden Lösungsmittels auf die Reaktions-Geschwindigkeit bleibt in einem weiten Konzentrations-Gebiet ziemlich unverändert. Diese auffallende Verschiedenheit wird durch konstitutionelle Faktoren, von denen die α -Substitution stark hervortritt, bedingt. Die Annahme liegt nahe, daß solche Verbindungen, die sich in einem bestimmten reaktiven Lösungsmittel dem zweiten Extrem-Fall unterordnen, in höherem Grade solvatisiert und vielleicht demzufolge auch reaktiver sind, als jene anderen Verbindungen, deren entsprechende Reaktion in der Richtung des ersten Extrem-Falles geregelt wird.

Die Bearbeitung des hier kurz berührten Problems wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Das analytische Meßverfahren war hauptsächlich das früher angewendete. Die Analysen-Proben wurden auch diesmal mit Hilfe einer automatischen Dreiweghahn-Pipette von 2 ccm Inhalt herausgenommen, in Eiswasser abgezapft und die Pipette sofort mit kaltem Wasser nachgespült. Vergleichende Versuche mit dem säure-haltigen Lösungsmittel zeigten, daß die kleine Pipette unter Anwendung von Spülung genügend präzise arbeitet (zum Neutralisieren einer Anzahl Proben wurden 4.31, 4.32, 4.32, 4.31, 4.32, 4.31 ccm 0.02-n. Lauge verbraucht, ohne Spülung dagegen 4.25, 4.28, 4.32, 4.29, 4.28, 4.27 ccm). — Das als Lösungsmittel benutzte äquimolekulare Gemisch von Wasser und Methylalkohol, das in bezug auf Chlorwasserstoff ~0.05-n. war, wurde sorgfältig bereitet. Die Menge der zugesetzten Äthersäure betrug etwa 0.5 g pro 50 ccm. — Die alkalische Maßflüssigkeit bestand bei den stärkeren α -Alkoxy-säuren aus einer etwa 0.02-n. Diäthylamin-Lösung²⁾, bei den übrigen aus einer annähernd 0.03-n. Bariumhydroxyd-Lösung. Die letztgenannte Lösung kam auch bei den α -Alkoxy-säuren gleichgeschalber in Anwendung; mehrere diesbezügliche Zahlen werden in Klammern angeführt. — Die gesuchten Größen k_e und k_v und deren Temperatur-Koeffizienten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Im folgenden werden nur die direkt bestimmten Größen $k_e + k_v$ und $K = k_e/k_v$, von denen die übrigen nach den angegebenen Formeln abgeleitet sind, wiedergegeben. Dabei beziehen sich die dritten ungeklammerten Zahlen auf vollkommen unabhängige Bestimmungen.

Methoxy-essigsäure (I): Diese und die anderen Alkoxy-säuren waren nach den früheren Vorschriften^{2b) 8)} dargestellte, durch Vakuum-Destillation gereinigte Präparate.

Bei 15°: $k_e + k_v = 0.00488$ (0.00483), 0.00483; $K = 3.27$ (3.20), 3.126. — 25°: $k_e + k_v = 0.0129$ (0.0124), 0.0127; $K = 3.125$ (3.10), 2.79. — 35°: $k_e + k_v = 0.0299$ (0.0289); $K = 3.06$ (2.88).

Die meisten Fehler werden offenbar durch die Gleichgewichts-Konstanten K bedingt. Beispielsweise führen wir die abgeleiteten Werte für 25° an: $k_e = 0.00979$ (0.00937), 0.00935, im Mittel 0.00957; $k_v = 0.00313$ (0.00302), 0.00335, im Mittel 0.00324.

Äthoxy-essigsäure (II): 15°: $k_e + k_v = 0.00477$ (0.00476), 0.00471; $K = 3.395$ (3.40), 3.32. — 25°: $k_e + k_v = 0.0128$ (0.0120), 0.0123; $K = 3.22$ (3.23), 3.10. — 35°: $k_e + k_v = 0.0298$ (0.0288); $K = 3.11$ (2.83).

Für 25° berechnen sich z. B.: $k_e = 0.00978$ (0.00920), 0.00930, im Mittel 0.00954; $k_v = 0.00304$ (0.00284), 0.00300, im Mittel 0.00302).

Bei den angegebenen Beispielen für die Verbindungen I und II sind die größten Abweichungen vom Mittelwert etwa 2—3%. Differenzen von diesem ungefährlichen Betrag weisen auch die Größen für die verschiedenen normalen Alkyle auf (s. Tabelle 1).

n-Propoxy-essigsäure (III): 15°: $k_e + k_v = 0.00474$ (0.00475), 0.00463; $K = 3.56$ (3.46), 3.36. — 25°: $k_e + k_v = 0.0125$ (0.0123), 0.0123; $K = 3.32$ (3.32), 3.16. — 35°: $k_e + k_v = 0.0295$ (0.0284); $K = 3.18$ (3.09).

Isopropoxy-essigsäure (IV): 15°: $k_e + k_v = 0.00532$ (0.00530); $K = 3.63$ (3.63). — 25°: $k_e + k_v = 0.0127$ (0.0132); $K = 3.94$ (3.32). — 35°: $k_e + k_v = 0.0325$ (0.0323); $K = 3.25$ (3.19).

⁸⁾ a) Palomaa, Dissertat., Helsinki 1908. — b) Palomaa u. Kilpi, *Annal. Acad. Scient. Fennicae* (A) **2**, Nr. 3 [1910]. — c) Palomaa u. Kenetti, *B.* **64**, 797 [1931].

n-Butoxy-essigsäure (V): 15°: $k_e + k_v = 0.00479$ (0.00465), 0.00476; $K = 3.61$ (3.55), 3.46. — 25°: $k_e + k_v = 0.0124$ (0.0126), 0.0115; $K = 3.28$ (2.81), 3.27. — 35°: $k_e + k_v = 0.0294$ (0.0285), 0.0292; $K = 3.16$ (3.26), 2.94.

Isobutoxy-essigsäure (VI): 15°: $k_e + k_v = 0.00536$ (0.00511); $K = 3.30$ (3.17). — 25°: $k_e + k_v = 0.0139$ (0.0134); $K = 3.09$ (3.05). — 35°: $k_e + k_v = 0.0336$ (0.0317); $K = 2.95$ (2.94).

β -Methoxy-propionsäure (VII): Diese, sowie die anderen β -Alkoxy-propionsäuren wurden nach der Reaktions-Folge $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \rightarrow \text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R} \rightarrow \text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R} \rightarrow \text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ dargestellt^{8b) 2b) 4c)}.

15°: $k_e + k_v = 0.00218$; $K = 5.74$. — 25°: $k_e + k_v = 0.00542$; $K = 5.42$. — 35°: $k_e + k_v = 0.0130$; $K = 4.88$.

β -Äthoxy-propionsäure (VIII): 15°: $k_e + k_v = 0.00226$; $K = 4.88$. — 25°: $k_e + k_v = 0.00555$; $K = 5.54$. — 35°: $k_e + k_v = 0.01335$; $K = 4.99$.

β -*n*-Propoxy-propionsäure (IX): 15°: $k_e + k_v = 0.00230$; $K = 5.56$. — 25°: $k_e + k_v = 0.00546$; $K = 5.35$. — 35°: $k_e + k_v = 0.0134$; $K = 4.77$.

β -Isopropoxy-propionsäure (X): 15°: $k_e + k_v = 0.00234$; $K = 5.91$. — 25°: $k_e + k_v = 0.00581$; $K = 5.19$. — 35°: $k_e + k_v = 0.01394$; $K = 5.32$.

β -*n*-Butoxy-propionsäure (XI): 15°: $k_e + k_v = 0.00259$; $K = 5.95$. — 25°: $k_e + k_v = 0.00549$; $K = 5.43$. — 35°: $k_e + k_v = 0.0137$; $K = 5.24$.

β -Isobutoxy-propionsäure (XII): 15°: $k_e + k_v = 0.00230$; $K = 6.06$. — 25°: $k_e + k_v = 0.00558$; $K = 5.57$. — 35°: $k_e + k_v = 0.0137$; $K = 5.31$.

γ -Methoxy-buttersäure (XIII): Nach der Reaktions-Folge $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br} \rightarrow \text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ bereitet^{8c)}.

15°: $k_e + k_v = 0.00597$; $K = 5.81$. — 25°: $k_e + k_v = 0.0139$; $K = 4.90$. — 35°: $k_e + k_v = 0.0307$; $K = 4.45$.

γ -Äthoxy-buttersäure (XIV): 15°: $k_e + k_v = 0.00592$; $K = 5.98$. — 25°: $k_e + k_v = 0.0141$; $K = 4.925$. — 35°: $k_e + k_v = 0.0313$; $K = 4.49$.

γ -*n*-Propoxy-buttersäure (XV): 15°: $k_e + k_v = 0.00585$; $K = 6.18$. — 25°: $k_e + k_v = 0.0138$; $K = 5.26$. — 35°: $k_e + k_v = 0.0303$; $K = 4.87$.

γ -*n*-Butoxy-buttersäure (XVI): 15°: $k_e + k_v = 0.00587$; $K = 6.00$. — 25°: $k_e + k_v = 0.0138$; $K = 5.45$. — 35°: $k_e + k_v = 0.0293$; $K = 5.305$.

δ -Methoxy-valeriansäure (XVII): Nach der Reaktions-Folge $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \rightarrow \text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ dargestellt^{2b) 8a)}.

15°: $k_e + k_v = 0.00645$; $K = 5.88$. — 25°: $k_e + k_v = 0.0152$; $K = 5.00$. — 35°: $k_e + k_v = 0.0334$; $K = 4.90$.

δ -Äthoxy-valeriansäure (XVIII): 15°: $k_e + k_v = 0.00652$; $K = 6.01$. — 25°: $k_e + k_v = 0.01555$; $K = 5.01$. — 35°: $k_e + k_v = 0.0352$; $K = 4.95$.

n-Buttersäure (XIX): 15°: $k_e + k_v = 0.00618$; $K = 5.77$. — 25°: $k_e + k_v = 0.0146$; $K = 4.80$. — 35°: $k_e + k_v = 0.0323$; $K = 4.30$.