

in großem Überschuß in das Dinitril übergeführt und dieses mit alkohol. Kali verseift. Die rohe Dicarbonsäure wurde mit Methanol und Schwefelsäure verestert und der Dimethylester im Hochvak. destilliert. Sdp._{0.001} etwa 100° (Luftbadtemp.). Weitere Reinigung durch Abpressen auf Ton und Umlösen aus Methanol. Der Körper stimmte in Schmelz- und Mischschmp. mit einem Vergleichspräparat³⁾ vom Schmp. 42.7—43° (korr.) völlig überein.

Tridecamethylen-imin.

Dieses Imin geht mit Wasserdampf nur langsam über. Nach Ansäuern mit HCl, Eindampfen und Übersättigen mit Alkali wurde die Base in Äther aufgenommen, die Lösung mit festem KOH getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Hochvak. destilliert. Die Hauptmenge ging bei 60—90° (Luftbadtemp.) über und erstarrte im Kugelrohr. Das Destillat wurde mit heißer Salzsäure digeriert, nach Erkalten filtriert und das Filtrat mit AuCl₃ versetzt. Das Chloraurat krystallisiert ziemlich schwierig beim Stehenlassen der Lösung im Exsiccator über CaCl₂ und Natronkalk im Vak. Reinigung durch Umlösen aus etwa 6-n. Salzsäure, in der es ziemlich schwer löslich ist. Schmp. etwa 160°. Wie die Au-Bestimmung zeigt, war das Chloraurat noch nicht ganz rein oder es ist leicht zersetzlich.

6.501 mg Sbst.: 2.493 mg Au.

C₁₃H₂₈NCl₄Au (537.26). Ber. Au 36.70. Gef. Au 38.35.

499. Karl Kindler: *Haftfestigkeit organischer Radikale und Reaktionsfähigkeit, III. Mitteil.: Verseifung von Estern und Reduktion von Nitro-Verbindungen.*

[Aus d. Chem. Staatsinstitut d. Universität Hamburg.]

(Eingegangen am 9. November 1936.)

Wie ich früher¹⁾ gezeigt habe, ist sowohl die Geschwindigkeit, mit der Ester der allgemeinen Formel R.CO₂.C₂H₅ der Hydrolyse verfallen, als auch die Geschwindigkeit, mit der Nitrile R.CN Schwefelwasserstoff addieren, um so größer, je lockerer die Radikale R an der Carbäthoxyl- bzw. an der Nitrilgruppe haften. Auf Grund dieser Tatsache ergeben sich zwei Wege¹⁾ zur Bestimmung der Haftfestigkeit organischer Radikale.

Ihre Haftfestigkeit läßt sich auf einem dritten Wege bestimmen. Denn, wie ich fand, wickelt sich auch die Reduktion von Nitro-Verbindungen R.NO₂ um so rascher ab, je kleiner die Haftfestigkeit von R ist. Die nachstehende Tabelle enthält eine Gegenüberstellung von Haftfestigkeitswerten, die nach den erwähnten drei Methoden erhalten worden sind.

¹⁾ A. 450, 1 [1926]; 452, 90 [1927]; 464, 278 [1928].

Vorliegendes Radikal R	Haftfestigkeit von R gegenüber			Eingrenzungswerte für die Haftfestigkeit von R nach Schönberg ²⁾
	I. CO ₂ .C ₂ H ₅	II. CN	III. NO ₂	
<i>m</i> -Br.C ₆ H ₄	12.4	12,0	11.9	8—38
<i>p</i> -Br.C ₆ H ₄	20.3	22.1	16.2	18—65
<i>p</i> -Cl.C ₆ H ₄	23.1	—	21.8	18—51
<i>p</i> -F.C ₆ H ₄	52	—	86	—
C ₆ H ₅	100	100	100	100
<i>m</i> -CH ₃ .C ₆ H ₄	142	—	123	—
<i>p</i> -CH ₃ .C ₆ H ₄	214	193	210	162—172 ³⁾
<i>p</i> -CH ₃ .O.C ₆ H ₄	467	240	260	112—216

Man sieht, daß in den ersten drei Reihen die Werte von oben nach unten zunehmen. Eine völlige Übereinstimmung der Werte für entsprechende Radikale war nicht zu erwarten, da sie an verschiedenen Gruppen haften.

Von den aufgezeigten Wegen zur Bestimmung der Haftfestigkeit sind die in der Tabelle unter I und III angegebenen dem unter II erwähnten vorzuziehen. Denn einmal sind die Ester und Nitro-Verbindungen meist leichter zugänglich als die entsprechenden Nitrile und zum anderen läßt sich die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Estern und die Geschwindigkeit der Reduktion von Nitro-Verbindungen rascher und genauer messen als die Geschwindigkeit der Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Nitrile.

Die Geschwindigkeit der Reduktion von Nitro-Verbindungen kann, wie im Versuchsteil gezeigt wird, am bequemsten gemessen werden, wenn als Reduktionsmittel das violettfarbige Titan(3)-chlorid dient. Denn dieses geht bei der Reduktion in das farblose Titan(4)-chlorid über. Kommen die einzelnen Nitro-Verbindungen in gleich großem Überschuß auf salzsaure Lösungen von Titan(3)-chlorid zur Einwirkung, so ist der reziproke Wert für die Zeit, die bis zum Verschwinden der violetten Farbe vergeht, ein Maßstab für die Geschwindigkeit der Reduktion.

Durch Messungen mit Hilfe der Methoden I und III konnte die Zahl der bereits früher¹⁾ mitgeteilten Haftfestigkeitswerte⁴⁾ um etwa 50 vermehrt werden. In den nachstehenden Übersichten sind die Werte, die sich auf Untersuchungen der vorliegenden Arbeit stützen, durch Halbfettsetzen kenntlich gemacht. Außer den Übersichten gebe ich eine Zusammenstellung der für die Haftfestigkeit organischer Radikale aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten.

I) Haftfestigkeit von Resten aliphatischer Kohlenwasserstoffe (Alphylen).

Die Haftfestigkeit von Alphylen nimmt mit der Länge der Kohlenstoffkette zu. Jedoch steigt sie nur vom Methyl bis zum *n*-Propyl stark an. Selbst das Radikal *n*-Heptadecyl haftet nur um etwa ein Siebentel fester als *n*-Propyl.

¹⁾ A. 436, 205 [1924].

³⁾ Nach Messungen von Mothwurf, B. 37, 3153 [1904].

⁴⁾ Die Haftfestigkeitswerte der Alphyle beziehen sich auf CH₃ = 100 und die Haftfestigkeitswerte aller übrigen Radikale auf C₆H₅ = 100.

Der ungesättigte Rest der Ölsäure ist fester gebunden als der entsprechende gesättigte Rest der Stearinsäure.

Vorliegendes Alkyl...	CH ₃	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₄ H ₉ bis <i>n</i> -C ₆ H ₁₃	<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₅
Haftfestigkeit gegenüber CO ₂ .C ₂ H ₅ ...	100	210	370	370 bis 380	490
	CH ₃ [CH ₂] ₇ .CH:CH.[CH ₂] ₇ = 460.				

Alkyle mit einer geraden Kette von Kohlenstoffatomen haften wesentlich lockerer als die isomeren Radikale mit verzweigter Kette:

<i>n</i> -C ₃ H ₇ = 370	<i>n</i> -C ₄ H ₉ = 380
(CH ₃) ₂ .CH = 990	(CH ₃) ₂ :C = 9500

II) Haftfestigkeit von aromatischen Resten (Arylen).

p-Substituierte Aryle mit negativen⁵⁾ Substituenten haften lockerer und solche mit positiven⁵⁾ Substituenten haften fester als C₆H₅. Die Reihenfolge der Haftfestigkeitswerte ergibt sich aus den nachstehenden Zahlen.

Haftfestigkeit gegenüber CO₂.C₂H₅.

X										
in <i>p</i> -X.C ₆ H ₄ ...	NO ₂	J	Br	Cl	F	C ₆ H ₅	CH ₃ S	CH ₃	CH ₃ O	NH ₂
Haftfestigkeit von										
<i>p</i> -X.C ₆ H ₄ ...	0.96	19.7	20.3	23.1	52.2	91	126	214	467	4300

Haftfestigkeit gegenüber NO₂.

X										
in <i>p</i> -X.C ₆ H ₄ ...	CN	CO ₂ H	CO.NH ₂	J	Br	Cl	F	CH ₂ .CN	CH ₃	CH ₃ O
Haftfestigkeit von										
<i>p</i> -X.C ₆ H ₄ ...	0.64	3.6	3.8	10.5	16.2	22	86	90	210	260

Aryle, die in *p*-Stellung als Substituenten Reste aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit 1, 2 oder 3 C-Atomen tragen, unterscheiden sich in ihrer Haftfestigkeit gegenüber der Carbäthoxylgruppe nur wenig voneinander: *p*-CH₃.C₆H₄ = 214, *p*-C₂H₅.C₆H₄ = 221, *p*-(*n*-C₃H₇).C₆H₄ = 215.

Das gilt auch für Aryle der allgemeinen Formel *p*-RO.C₆H₄, wenn R darstellt: Methyl, Äthyl, *n*-Propyl oder *i*-Propyl. Verhältnismäßig klein ist der Wert für die Haftfestigkeit des *p*-[*i*-Octoxy]-phenyls.

R					
in <i>p</i> -R.O.C ₆ H ₄ ...	CH ₃	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₆ H ₁₇
Haftfestigkeit von <i>p</i> -R.O.C ₆ H ₄	467	454	470	470	419

Außer der chemischen Natur der Substituenten beeinflusst ihre Stellung die Haftfestigkeit der Aryle. Ist in dem Aryl: X-C₆H₄ der Rest X ein Substituent 1. Ordnung, so haftet das *p*-substituierte Aryl fester als das *m*-substituierte. Und gerade umgekehrt verhalten sich Aryle mit einem Substituenten 2. Ordnung. Zur Veranschaulichung dieser Gesetzmäßigkeiten dienen die folgenden Gegenüberstellungen.

⁵⁾ Wie in den früheren Veröffentlichungen, so wird auch in der vorliegenden ein Substituent als negativ oder als positiv angesprochen, je nachdem sein Eintritt in die *p*-Stellung der Benzoesäure zu einer Säure führt, die stärker oder schwächer sauer ist als Benzoesäure.

X in X.C ₆ H ₄		Haftfestigkeit gegenüber CO ₂ .C ₂ H ₅ .							NO ₂
		NH ₂	CH ₃ O	CH ₃	F	Cl	Br	J	
Haftfestigkeit von <i>m</i> -X.C ₆ H ₄	↓	237	84	142	15.8	13.5	12.4	12.8	↑ 1.61
Haftfestigkeit von <i>p</i> -X.C ₆ H ₄	↓	4300	467	214	52	23.1	20.3	19.7	↑ 0.96

X in X.C ₆ H ₄		Haftfestigkeit gegenüber NO ₂ .							
		CH ₃ O	CH ₃	Cl	Br	J	CO ₂ H	CO.NH ₂	CN
Haftfestigkeit von <i>m</i> -X.C ₆ H ₄	↓	72	123	11.3	11.9	7.45	↑ 33	22	3.97
Haftfestigkeit von <i>p</i> -X.C ₆ H ₄	↓	260	210	22	16.2	10.5	3.6	3.8	0.64

Bei Arylen mit mehreren Nitrogruppen zeigt sich eine starke Abnahme der Haftfestigkeit mit dem Ansteigen der Zahl dieser Gruppen. So ist der Wert für die Haftfestigkeit von 2.4-Dinitro-phenyl **0.330** und der von 3.4-Dinitro-phenyl sogar nur **0.0362**. Dagegen sind die Werte für 2-Nitro-phenyl, für 3-Nitro-phenyl und für 4-Nitro-phenyl 1.91, 1.61 und 0.96. 3.4-Dinitro-phenyl besitzt von allen Arylen, die zur Untersuchung kamen, die kleinste Haftfestigkeit.

4-Methoxy-phenyl haftet fester als die Aryle: 3-Methoxy-phenyl, 3.4-Dimethoxy-phenyl und 3.4.5-Trimethoxy-phenyl:



Da die Haftfestigkeit von C₆H₅ = 100 ist, so geht sowohl Phenyl als auch 4-Methoxy-phenyl in Aryle von geringerer Haftfestigkeit über, wenn sie in *m*-Stellung durch Methoxygruppen substituiert werden.

III) Haftfestigkeit von aliphatisch-aromatischen Resten (Alpharylen).

Ihre Haftfestigkeit ist, wenigstens im allgemeinen, kleiner als die der zugehörigen Alphyle⁶⁾. Bei gleichem aromatischen Rest nimmt ihre Haftfestigkeit zu mit der Länge der aliphatischen Kette:

Ar	Ar.CH ₂	Haftfestigkeit ⁷⁾ von:	
		Ar.CH ₂ .CH ₂	Ar.CH ₂ .CH ₂ .CH ₂
C ₆ H ₅	7.7	14.3	24.6
<i>p</i> -Cl.C ₆ H ₄	3.0	9.5	
<i>p</i> -CH ₃ .O.C ₆ H ₄	8.4	17.1	

Styryle (Ar.CH:CH) haften viel fester als die entsprechenden Aryl-äthyle (Ar.CH₂.CH₂):

⁶⁾ s. hierzu A. 452, 94 [1927].

⁷⁾ Es handelt sich um die Haftfestigkeit gegenüber CO₂.C₂H₅.

Ar	Haftfestigkeit ⁷⁾ von:	
	Ar.CH:CH	Ar.CH ₂ .CH ₂
<i>p</i> -Cl.C ₆ H ₄	22.8	9.5
C ₆ H ₅	46	14.3
3.4:CH ₂ :O ₂ :C ₆ H ₃	80	14.8
<i>p</i> -CH ₃ .O.C ₆ H ₄	111	17.1

Bei gleichem aliphatischem Rest ist die Reihenfolge der Haftfestigkeitswerte von Alkarylen gleich der der zugehörigen Aryle:

Ar	Haftfestigkeit ⁷⁾ von		
	Ar	Ar.CH:CH	Ar.CH ₂
<i>p</i> -O ₂ N.C ₆ H ₄	0.96	4.73	1.07
<i>m</i> -O ₂ N.C ₆ H ₄	1.61	6.14	—
<i>m</i> -J.C ₆ H ₄	12.8	14.2	—
<i>m</i> -Cl.C ₆ H ₄	13.5	14.4	—
<i>m</i> -F.C ₆ H ₄	15.8	15.2	—
<i>p</i> -J.C ₆ H ₄	19.7	20.5	—
<i>p</i> -Br.C ₆ H ₄	20.3	20.6	—
<i>p</i> -Cl.C ₆ H ₄	23.1	22.8	3.0
<i>p</i> -F.C ₆ H ₄	52	33.8	—
C ₆ H ₅	100	46	7.7
<i>p</i> -CH ₃ .C ₆ H ₄	214	65	8.4
<i>m</i> -H ₂ N.C ₆ H ₄	237	74	—
3.4:CH ₂ :O ₂ :C ₆ H ₃	241	80	—
<i>p</i> -CH ₃ O.C ₆ H ₄	467	111	8.5
<i>p</i> -H ₂ N.C ₆ H ₄	4300	410	15.1

Zwischen der Haftfestigkeit von Arylen und der von entsprechenden Styrylen bestehen, wie ich beweisen konnte⁸⁾, enge Beziehungen. Man kann daher aus den Haftfestigkeitswerten von Arylen die der entsprechenden Styryle und umgekehrt errechnen⁸⁾. Auf Grund dieser Tatsache ist es möglich, auch Werte für die Haftfestigkeit von *o*-substituierten Arylen⁹⁾ anzugeben⁸⁾.

IV) Haftfestigkeit von Radikalen der heterocyclischen Reihe.

In dieser Reihe wurde bisher nur die Haftfestigkeit gegenüber der Carbäthoxylgruppe bestimmt. Es zeigte sich, daß α -, β - und γ -Pyridyl, α -, β - und γ -Chinolyl und α -Isochinolyl wesentlich lockerer haften als Phenyl. Fester als das α -Chinolyl haftet das *o*-Methyl- bzw. das *p*-Methyl- α -chinolyl und fester als das γ -Chinolyl haftet das *p*-Methoxy- γ -chinolyl. Es beeinflussen also die Substituenten CH₃ und CH₃O die Haftfestigkeit des Chinolyl-Restes, wenigstens in den bisher geprüften Fällen, ähnlich wie sie es in *p*- ξ stellung bei aromatischen Resten tun.

Eine ähnliche Haftfestigkeit wie das Phenyl zeigt das α -Thienyl. Das war zu erwarten, weil die zu den beiden Radikalen gehörigen Verbindungen Benzol und Tiophen sich in chemischer Hinsicht sehr ähnlich verhalten.

Viel lockerer als das α -Thienyl haftet das α -Furfuryl. Auch das ist verständlich. Denn die Carbäthoxylgruppe hat ein elektronegatives Valenzfeld¹⁰⁾. Daher muß an ihr ein Radikal um so lockerer haften, je negativer es

⁸⁾ A. **464**, 278 [1928].

⁹⁾ Die Haftfestigkeit dieser Radikale läßt sich nicht auf Grund der Hydrolysen-geschwindigkeit von *o*-substituierten aromatischen Estern bestimmen, weil diese Geschwindigkeit außer von der Haftfestigkeit der Aryle auch von der Größe des sog. Ortho-Effekts abhängt; s. hierzu A. **464**, 278 [1928].

¹⁰⁾ A. **450**, 5 [1926].

ist. Von zwei Radikalen, die, bei sonst gleichem Bau, verschiedene Hetero-Atome aufweisen, ist dasjenige als stärker negativ anzusprechen, dessen Hetero-Atom den stärker ausgeprägten Metalloid-Charakter besitzt. Den besitzt aber das Hetero-Atom des Furfurols.

Vorliegendes Radikal R	Haftfestigkeit von R gegenüber $\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
α -Pyridyl	0.91
β -Pyridyl	2.71
γ -Pyridyl	0.47
α -Chinolyl	0.49
β -Chinolyl	2.36
γ -Chinolyl.....	1.23
<i>o</i> -Methyl- α -chinolyl	1.11
<i>p</i> -Methyl- α -chinolyl	0.71
<i>p</i> -Methoxy- γ -chinolyl.....	1.64
α -Isochinolyl	1.70
α -Thienyl	111
α -Furfuryl	19

Dieselbe Reihenfolge der Werte für die Haftfestigkeit, wie sie gegenüber der Carbäthyl-, Cyan- und Nitrogruppe gefunden worden ist, ergibt sich gegenüber den Halogenatomen und gegenüber der Gruppe $\text{CO} \cdot \text{Cl}$. Die Werte, die sich auf Grund der Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Natriumäthylat errechnen lassen, habe ich bereits veröffentlicht¹⁾. Neu sind die Werte, die sich aus den Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten von Säurechloriden $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ mit Natriumäthylat ergeben. Bei diesen Messungen wurden $\frac{2}{10}$ Mol. Chlorid mit $\frac{1}{10}$ Mol. Äthylat (beide in 0.1-molarer alkohol. Lösung) bei Gegenwart von Phenolphthalein umgesetzt. Sobald alles Äthylat verbraucht und eine Spur des überschüss. Chlorids der Hydrolyse bzw. Alkoholyse verfallen war, entfärbte sich das vorher rote Reaktionsgemisch. Die reziproken Werte für die Zeiten (t), die bis zur Entfärbung vergingen, sind ein Maßstab für die Geschwindigkeit der Reaktion. Sie sind (multipliziert mit 1000) in der nachstehenden Tabelle den Werten für die Haftfestigkeit an die Seite gestellt.

Vorliegendes Radikal R	$1/t \times 1000$ bei der Umsetzung von		Haftfestigkeit von R gegenüber	
	R · CO · Cl	CO · Cl	CO ₂ · C ₂ H ₅	
μ -O ₂ N · C ₆ H ₄	45	2.5	0.96	
<i>m</i> -Br · C ₆ H ₄	5.4	21	12.4	
C ₆ H ₅	1.14	100	100	
<i>m</i> -CH ₃ · C ₆ H ₄	0.98	117	123	
μ -CH ₃ · C ₆ H ₄	0.45	250	214	
μ -CH ₃ · O · C ₆ H ₄	0.10	1140	467	

Die Ergebnisse der früheren Arbeiten¹⁾ und die der vorliegenden berechneten zu der Annahme, daß die Reihenfolge für die Haftfestigkeitswerte, wie sie sich aus den zahlreichen Messungen gegenüber den negativen Resten: Halogene, CN, $\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CO} \cdot \text{Cl}$ und NO_2 ergeben hat, gegenüber allen negativen Resten gilt, und daß die Reihenfolge der Haftfestigkeit gegenüber positiven Resten gerade umgekehrt ist. Ferner kann man erwarten, daß ähnliche Beziehungen zwischen Reaktionsfestigkeit und Haftfestigkeit, wie sie bei den geprüften Umsetzungen gefunden worden sind, für die meisten Umsetzungen von Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{X}$ gelten, wenn X ein reaktionstüchtiger negativer Rest ist.

Auf Grund dieser Annahmen ist es möglich, sich auch in solchen Fällen eine Vorstellung von der Haftfestigkeit organischer Radikale und von der Reaktionsfähigkeit chemischer Verbindungen zu machen, wo sich im Schrifttum diesbezügliche Angaben noch nicht vorfinden. Das ist beispielsweise der Fall¹¹⁾ bei der Haftfestigkeit von organischen Radikalen gegenüber der Carboxyl- und Aminogruppe sowie gegenüber dem phenolischen Hydroxyl und dem Wasserstoffatom. Und von der Haftfestigkeit dieser Reste kann man, wie ich gezeigt habe¹¹⁾, wenigstens in vielen Fällen, schließen auf die Acidität von Carbonsäuren und Phenolen, auf die Basizität von Ammoniumbasen und auf das Orientierungsvermögen von Substituenten des Benzols.

Beschreibung der Versuche.

1) Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Estern.
(Mitarbeitet von Karl-Georg Ellinger und Walter Fürst).

Zur Bereitung der Ester wurden die zugehörigen Carbonsäuren mit äthylalkohol. Salzsäure umgesetzt. Abgewichen wurde hiervon bei der Darstellung des 2.4-Dinitro- und des 3.4-Dinitro-benzoesäure-esters. Sie wurden erhalten durch Umsetzung von 2.4-Dinitro- bzw. 3.4-Dinitro-benzoylchlorid mit Äthylalkohol.

Die Messung der Verseifungsgeschwindigkeit und die Berechnung der Konstanten erfolgte, wenigstens im allgemeinen, wie bei den früheren¹²⁾ Versuchen. Jedoch wurde meist wesentlich weniger Ester und entsprechend weniger Lauge angewandt. Das geschah, weil die zu den Estern gehörigen Carbonsäuren oft sehr schwer zugänglich waren.

Eine weitere Abänderung der Arbeitsweise war bei der Verseifung der Dinitro-benzoesäure-ester notwendig. Sie lösen sich in der alkalischen Verseifungslauge nur langsam auf. Daher verseift ein großer Teil dieser sehr leicht hydrolysierenden Ester bereits beim Auflösen. Diese Schwierigkeit ließ sich dadurch umgehen, daß die für 25 ccm Verseifungslauge berechnete Menge Ester zunächst in 75 ccm Alkohol¹³⁾ gelöst und zu dieser auf 30° erwärmten Lösung 25 ccm Verseifungslauge von 30° hinzugefügt wurden. Die rasch hintereinander entnommenen Proben (10 ccm) ließ man in je 2.5 ccm Salzsäure (0.025-n.) von 0° einfließen.

1) Verseifung von Estern aliphatischer Carbonsäuren.

Nonylsäure-äthylester (Sdp. 228°).

1) Eingewogene Menge: 0.2329 g in 50 ccm

2) 5 ccm 0.025-n. HCl = 5.16 ccm der Lauge
a = 0.02363-molar (4.93)

t	a-x	x	k
0.0	—	—	—
37	4.41	0.52	0.134
62	4.13	0.80	0.132
87	3.87	1.06	0.134
102	3.73	1.20	0.134
180	3.13	1.80	0.135
288	2.58	2.35	0.134
348	2.35	2.58	0.134
379	2.23	2.70	0.135

Mittel: **0.134**

¹¹⁾ A. 450, 5—8 [1926]; 452, 98—99 [1927].

¹²⁾ A. 450, 13 [1926].

¹³⁾ Der zum Auflösen benutzte Alkohol besaß dieselbe Dichte (0.82803 bei 15°) wie der bei der Bereitung der Verseifungslauge angewandte Alkohol.

Decylsäure-äthylester (Caprinsäure-äthylester) (Sdp. 244°).

1) Eingewogene Menge: 0.2499 g in 50 ccm

2) 5 ccm 0.025-n. HCl = 5.16 ccm der Lauge

a = 0.02384-molar (4.92)

t	a-x	x	k
0.0	—	—	—
43	4.34	0.58	0.130
67	4.05	0.87	0.134
92	3.81	1.11	0.133
126	3.53	1.39	0.131
197	3.10	1.82	0.128
306	2.50	2.42	0.133
397	2.15	2.77	0.136

Mittel: **0.132**

Stearinsäure-äthylester (Schmp. 33°).

1) Eingewogene Menge: 0.3867 g in 50 ccm

2) 5 ccm 0.025-n. HCl = 5.16 ccm der Lauge

a = 0.0218-molar (4.50)

t	a-x	x	k
0.0	—	—	—
65	3.88	0.62	0.112
120	3.48	1.02	0.112
165	3.31	1.19	0.100
300	2.65	1.85	0.107
355	2.38	2.12	0.115
385	2.28	2.22	0.116
410	2.19	2.31	0.118

Mittel: **0.111**

Ölsäure-äthylester.

1) Eingewogene Menge: 0.3852 g in 50 ccm

2) 5 ccm 0.025-n. HCl = 5.16 ccm der Lauge

a = 0.02258-molar (4.66)

t	a-x	x	k
0.0	—	—	—
25	4.40	0.26	0.100
80	4.08	0.58	0.099
175	3.24	1.42	0.111
205	3.09	1.57	0.110
230	3.00	1.66	0.107
250	2.92	1.74	0.106

Mittel: **0.105**

Dimethyl-essigsäure-äthylester (Sdp. 110°).

1) Eingewogene Menge: 0.1440 g in 50 ccm

2) 5 ccm 0.025-n. HCl = 5.16 ccm der Lauge

a = 0.02423-molar (5.00)

t	a-x	x	k
0.0	—	—	—
32	4.82	0.18	0.0481
80	4.58	0.42	0.0474
148	4.27	0.73	0.0477
277	3.78	1.22	0.0481
450	3.29	1.71	0.0477
1425	2.13	2.87	0.0492
1750	1.61	3.39	0.0497

Mittel: **0.0483**

Trimethyl-essigsäure-äthylester (Sdp. 118°).

- 1) Eingewogene Menge: 0.1618 g in 50 ccm
 2) 5 ccm 0.025-n. HCl = 5.16 ccm der Lauge
 a = 0.02427-molar (5.01)

t	a-x	x	k
0.0	—	—	—
620	4.66	0.35	0.00499
1300	4.32	0.69	0.00506
1615	4.17	0.84	0.00514
2005	4.03	0.98	0.00500
3320	3.56	1.45	0.00505
3800	3.41	1.60	0.00509

Mittel: **0.00505**2) Verseifung von Estern aromatischer Carbonsäuren.
m-Fluor-benzoesäure-äthylester.

Die *m*-Fluor-benzoesäure wurde aus *m*-Fluor-toluol durch Oxydation mittels Kaliumpermanganats gewonnen. Hierbei wurde von der Vorschrift F. H. Stothouwers¹⁴⁾ darin abgewichen, daß die Oxydationszeit auf 30 Stdn. verlängert wurde. Dadurch konnte die Ausbeute von 52 auf 62% erhöht werden. Die *m*-Fluor-benzoesäure schmolz bei 124°. Ihr Ester siedete bei 210.5°.

- 1) Eingewogene Menge: 0.2083 g
 2) 3 ccm 0.025-n. HCl = 2.93 ccm Lauge
 a = 0.01954-molar (2.29)

t	Lauge in ccm	a-x	x	k
0	0.64	—	—	—
11.54	0.79	2.14	0.15	0.311
25.84	0.92	2.01	0.28	0.276
40.88	1.08	1.85	0.44	0.298
57.54	1.22	1.71	0.58	0.302
71.98	1.36	1.57	0.72	0.326
86.56	1.44	1.49	0.80	0.317
102.73	1.55	1.38	0.91	0.329
116.99	1.60	1.33	0.95	0.316
135.67	1.69	1.24	1.05	0.319

Mittel: **0.310***m*-Jod-benzoesäure-äthylester (Sdp.₁₈ 158°).

- 1) Eingewogene Menge: 0.1710 g
 2) 2 ccm 0.025-n. HCl = 1.95 ccm Lauge
 a = 0.02013-molar (1.57)

t	Lauge in ccm	a-x	x	k
0	0.38	—	—	—
12.70	0.52	1.43	0.14	0.383
24.90	0.63	1.32	0.25	0.379
37.35	0.73	1.22	0.35	0.382
54.10	0.85	1.10	0.47	0.392
74.30	0.94	1.01	0.56	0.371
94.60	1.05	0.90	0.67	0.391

Mittel: **0.383**¹⁴⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **33**, 324 [1914].

p-[*n*-Propyl]-benzoesäure-äthylester.

p-[*n*-Propyl]-benzoesäure wurde bereitet durch Oxydation von *p*-[*n*-Propyl]-acetophenon mittels Kaliumpermanganats gemäß den von O. Widmann¹⁵⁾ gemachten Angaben. Die Säure schmolz bei 142.5°. Nach Widmann schmilzt die Säure bei 141°. Ihr Äthylester siedete bei 143°/18 mm.

0.2005 g Subst.: 0.5502 g CO₂, 0.1486 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₂ (192.2). Ber. C 74.96, H 8.39. Gef. C 74.84, H 8.30.

1) Eingewogene Menge Ester: 1.1957 g

2) 20 ccm 0.025-*n*. H₂SO₄ = 19.97 ccm Lauge

a = 0.0247-molar (19.77)

t	Lauge in ccm	a-x	x	k
0	0.20	—	—	—
340.5	3.44	16.53	3.24	0.0233
530.5	4.75	15.22	4.55	0.0228
656.3	5.55	14.42	5.35	0.0228
1159.6	7.98	11.99	7.78	0.0226
1633.6	9.60	10.37	9.49	0.0224
2079.3	10.81	9.16	10.61	0.0225
2598.8	12.00	7.97	11.80	0.0230
3345.8	13.09	6.88	12.89	0.0226

Mittel: **0.0228**

p-Äthoxy-benzoesäure-äthylester (Sdp. 273—275°).

1) Eingewogene Menge: 0.2408 g

2) 3 ccm 0.025-*n*. HCl = 2.93 ccm Lauge

a = 0.02167-molar (2.54)

t	Lauge in ccm	a-x	x	k
0	0.39	—	—	—
1150	0.95	1.98	0.56	0.0114
1275	0.98	1.95	0.59	0.0110
1655	1.13	1.80	0.74	0.0115
2519	1.35	1.58	0.96	0.0110
3012	1.42	1.51	1.03	0.0105
4033	1.59	1.34	1.20	0.0103
4460	1.68	1.25	1.29	0.0107
5500	1.78	1.15	1.39	0.0101
5843	1.86	1.07	1.47	0.0109

Mittel: **0.0108**

p-[*n*-Propoxy]-benzoesäure-äthylester.

12 g *n*-Propyl-jodid ließ man auf eine Suspension von 10 g *p*-Oxy-benzoesäure-äthylester in einer Lösung, die aus 50 ccm Äthylalkohol und 2.5 g Kalium hergestellt worden war, einwirken. Dieses Reaktionsgemisch wurde 4 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erwärmt.

Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Kaliumjodids destillierte man etwa $\frac{2}{3}$ des Alkohols ab. Der Rückstand wurde wie üblich aufgearbeitet.

¹⁵⁾ B. **22**, 2278 [1889].

Ausbeute an *p*-[*n*-Propoxy]-benzoesäure-äthylester: 8.5 g = 74% d. Th. Der Ester ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp._p 193—194°.

0.2860 g Sbst.: 0.7288 g CO₂, 0.1917 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₃ (208.19). Ber. C 69.20, H 7.75.

Gef. „, 69.51, „, 7.52.

1) Eingewogene Menge: 0.2580 g

2) 3 ccm 0.025-*n*. HCl = 2.93 ccm Lauge

a = 0.02321-molar (2.72)

t	Lauge in ccm	a—x	x	k
0	0.21	—	—	—
143	0.30	2.63	0.09	0.0103
1152	0.85	2.08	0.64	0.0115
1279	0.87	2.06	0.66	0.0108
1655	1.02	1.91	0.81	0.0110
2519	1.22	1.71	1.01	0.0101
3012	1.33	1.60	1.12	0.0100
4033	1.52	1.41	1.31	0.00993
4460	1.59	1.34	1.38	0.00995
5501	1.74	1.19	1.53	0.0101
5843	1.77	1.16	1.56	0.00992

Mittel: **0.0104**

p-[*i*-Propoxy]-benzoesäure-äthylester.

11.0 g *i*-Propyljodid wurden, wie bei der Darstellung von *p*-[*n*-Propoxy]-benzoesäure-äthylester angegeben, mit einer Suspension von 10 g *p*-Oxybenzoesäure-äthylester in einer Lösung, bestehend aus 50 ccm Äthylalkohol und 2.4 g Kalium, umgesetzt. Die Ausbeute an *p*-[*i*-Propoxy]-benzoesäure-äthylester betrug 8.1 g = 65% d. Th. Der Ester ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp._p 157—160°.

0.2136 g Sbst.: 0.5434 g CO₂, 0.1437 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₃ (208.19). Ber. C 69.20, H 7.75. Gef. C 69.38, H 7.54.

1) Eingewogene Menge: 0.2582 g

2) 3 ccm 0.025-*n*. HCl = 2.93 ccm Lauge

a = 0.02292-molar (2.69)

t	Lauge in ccm	a—x	x	k
0	0.24	—	—	—
1035	0.78	2.15	0.54	0.0106
1161	0.84	2.09	0.60	0.0108
1537	0.96	1.97	0.72	0.0104
2402	1.22	1.71	0.98	0.0104
2895	1.33	1.60	1.09	0.0103
3916	1.53	1.40	1.29	0.0100
4343	1.58	1.35	1.34	0.00996
5383	1.76	1.17	1.52	0.0105
5725	1.79	1.14	1.55	0.0104

Mittel: **0.0104**

p-[*i*-Octoxy]-benzoesäure-äthylester.

Auch dieser Ester wurde analog wie der *p*-[*n*-Propoxy]-benzoesäure-äthylester gewonnen. Ausbeute 26% d. Th. Der Ester ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.₉ 201—203°.

0.1983 g Sbst.: 0.5307 g CO₂, 0.1610 g H₂O.

C₁₇H₂₆O₃ (278.30). Ber. C 73.33, H 9.42. Gef. C 72.92, H 9.08.

- 1) Eingewogene Menge: 0.1725 g
- 2) 2 ccm 0.025-*n*. HCl = 1.95 ccm Lauge
a = 0.02333-molar (1.82)

t	Lauge in ccm	a—x	x	k
0	0.13	—	—	—
1159	0.59	1.36	0.46	0.0125
1659	0.71	1.24	0.58	0.0121
2524	0.88	1.07	0.75	0.0119
3019	0.95	1.00	0.82	0.0116
4040	1.08	0.87	0.95	0.0116
4467	1.10	0.85	0.97	0.0110
5506	1.20	0.75	1.07	0.0111

Mittel: **0.0117**

3.4-Dimethoxy-benzoesäure-äthylester (Sdp.₂₂ 176—178°).

- 1) Eingewogene Menge: 0.2606 g
- 2) 5 ccm 0.025-*n*. HCl = 5.16 ccm Lauge
a = 0.02500-molar (0.00)

t	Lauge in ccm	a—x	x	k
0	0.00	—	—	—
830	1.23	3.93	1.23	0.0151
1130	1.59	3.57	1.59	0.0158
1432	1.87	3.29	1.87	0.0159
2527	2.50	2.66	2.50	0.0149
3774	3.02	2.14	3.02	0.0150
4179	3.15	2.01	3.15	0.0150

Mittel: **0.0153**

3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure-äthylester (Schmp. 53°).

- 1) Eingewogene Menge: 0.1485 g
- 2) 2 ccm 0.025-*n*. HCl = 1.95 ccm Lauge
a = 0.02103-molar (1.64)

t	Lauge in ccm	a—x	x	k
0	0.31	—	—	—
67	0.46	1.49	0.15	0.0715
196	0.71	1.24	0.40	0.0783
233	0.75	1.20	0.44	0.0749
273	0.83	1.12	0.52	0.0809
297	0.84	1.11	0.53	0.0765
334	0.88	1.07	0.57	0.0759
517	1.07	0.88	0.76	0.0809
1352	1.41	0.54	1.10	0.0717
1472	1.48	0.47	1.17	0.0804

Mittel: **0.0768**

2.4-Dinitro-benzoesäure-äthylester (Schmp. 40—41°).

1) Eingewogene Menge: 0.1493 g

2) 2.5 ccm 0.025-n. HCl = 2.58 ccm Lauge

a = 0.004651-molar (1.92)

t	Lauge in ccm	a—x	x	k
0	0.66	—	—	—
1.83	0.86	1.72	0.20	13.661
4.25	1.12	1.46	0.46	15.939
6.17	1.22	1.36	0.56	14.348
8.00	1.34	1.24	0.68	14.738
9.92	1.42	1.16	0.76	14.200
12.05	1.53	1.05	0.87	14.784
14.35	1.65	0.93	0.99	15.950
19.57	1.77	0.81	1.11	15.055

Mittel: **14.834**

3.5-Dinitro-benzoesäure-äthylester (Schmp. 90—91°).

1) Eingewogene Menge: 0.1489 g

2) 2.5 ccm 0.025-n. HCl = 2.58 ccm Lauge

a = 0.002568-molar (1.06)

t	Lauge in ccm	a—x	x	k
0	1.52	—	—	—
3.77	2.09	0.49	0.57	120.16
5.22	2.17	0.41	0.65	118.28
7.62	2.28	0.30	0.76	129.47
9.72	2.36	0.22	0.84	152.98
13.05	2.40	0.18	0.88	145.89
16.17	2.43	0.15	0.91	146.11

Mittel: **135.48**

3) Verseifung von Zimtsäure-estern.

m-Fluor-zimtsäure-äthylester.

Die zu dem Ester gehörige Säure wurde nach der Vorschrift gewonnen, die P. Grieb¹⁶⁾ für die Bereitung der *o*-Fluor-zimtsäure gegeben hat. Sie schmolz bei 154—155° und ihr Ester siedete bei 137°/11 mm.

1) Eingewogene Menge: 0.1205 g

2) 2 ccm 0.025-n. HCl = 1.95 ccm Lauge

a = 0.01949-molar (1.52)

t	Lauge in ccm	a—x	x	k
0	0.43	—	—	—
11.15	0.53	1.42	0.10	0.326
50.40	0.80	1.15	0.37	0.328
61.27	0.85	1.10	0.42	0.320
72.60	0.91	1.04	0.48	0.326
81.27	0.93	1.02	0.50	0.310
91.20	0.98	0.97	0.55	0.319

Mittel: **0.322**¹⁶⁾ B. 18, 961 [1885].

m-Chlor-zimtsäure-äthylester (Sdp.₁₀ 158°; Schmp. 32°).

- 1) Eingewogene Menge: 0.1306 g
 2) 2 ccm 0.025-*n.* HCl = 1.95 ccm Lauge

$a = 0.01936$ -molar (1.51)

t	Lauge in ccm	a—x	x	k
0	0.44	—	—	—
21.62	0.65	1.30	0.21	0.386
34,52	0.72	1.23	0.28	0.341
44.17	0.80	1.15	0.36	0.366
61.80	0.85	1.10	0.41	0.312
72.40	0.92	1.03	0.48	0.333
83.70	0.97	0.98	0.53	0.334
93.80	1.00	0.95	0.56	0.325
109.30	1.06	0.89	0.62	0.329

Mittel: **0.341**

m-Jod-zimtsäure-äthylester (Sdp.₁₀ 185°; Schmp. 39°).

- 1) Eingewogene Menge: 0.1873 g
 2) 2 ccm 0.025-*n.* HCl = 1.95 ccm Lauge

$a = 0.02167$ -molar (1.69)

t	Lauge in ccm	a—x	x	k
0	0.26	—	—	—
36.15	0.61	1.34	0.35	0.334
47.78	0.66	1.29	0.40	0.300
80.60	0.93	1.02	0.67	0.376
101.25	1.01	0.94	0.75	0.364
117.40	1.05	0.90	0.79	0.345
136.43	1.11	0.84	0.85	0.342

Mittel: **0.344**

p-Amino-zimtsäure-äthylester (Schmp. 74°).

- 1) Eingewogene Menge: 0.2367 g
 2) 3 ccm 0.025-*n.* HCl = 3.09 ccm Lauge

$a = 0.02338$ -molar (2.89)

t	Lauge in ccm	a—x	x	k
0	0.20	—	—	—
276	0.42	2.67	0.22	0.0128
1 213	0.91	2.18	0.71	0.0115
1 445	1.02	2.07	0.82	0.0117
1 732	1.14	1.95	0.94	0.0119
2 653	1.44	1.65	1.24	0.0121
2 906	1.50	1.59	1.30	0.0120
3 120	1.54	1.55	1.34	0.0119
5 539	1.92	1.17	1.72	0.0114
6 079	2.01	1.08	1.81	0.0118
6 907	2.11	0.98	1.91	0.0121
7 206	2.14	0.95	1.94	0.0123

Mittel: **0.0119**

4) Verseifung von Estern der Pyridincarbonsäuren.

Picolinsäure-äthylester (α -Pyridin-carbonsäure-äthylester)(Sdp.₁₄ 124—125°).

- 1) Eingewogene Menge Ester: 0.9372 g
 2) 20 ccm 0.025-n. H₂SO₄ = 20.58 ccm Lauge
 a = 0.0194-molar (15.98)

t	Lauge in ccm	a—x	x	k
0	4.60	—	—	—
4.1	9.28	11.30	4.68	5.22
6.2	11.00	9.58	6.40	5.51
8.1	11.96	8.62	7.36	5.44
11.2	13.29	7.29	8.69	5.46
15.1	14.30	6.28	9.70	5.28
21.6	15.71	4.87	11.11	5.44
Mittel:				5.39

Nicotinsäure-äthylester (β -Pyridin-carbonsäure-äthylester)(Sdp.₂₂ 113—114°).

- 1) Eingewogene Menge Ester: 0.9367 g
 2) 20 ccm 0.025-n. H₂SO₄ = 20.58 ccm Lauge
 a = 0.0222-molar (18.26)

t	Lauge in ccm	a—x	x	k
0	2.32	—	—	—
1.6	3.40	17.18	1.08	1.74
4.0	4.79	15.79	2.47	1.74
6.8	6.34	14.24	4.02	1.87
11.0	8.03	12.55	5.71	1.87
17.3	9.83	10.75	7.51	1.82
29.8	12.10	8.48	9.78	1.75
52.0	14.75	5.83	12.43	1.85
Mittel:				1.81

Pyridin-carbonsäure-(4)-äthylester.

Die Pyridin-carbonsäure-(4) wurde durch Oxydation von Pyridin-acrylsäure-(4) mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung gewonnen. Die Oxydation selbst wurde nach der Vorschrift von P. Rabe und K. Kindler¹⁷⁾ ausgeführt.

Die Aufarbeitung erfolgte nach den Angaben von Meisenheimer. Ausbeute an Pyridin-carbonsäure-(4) 88% d. Th. Schmp. 316—317° (korr.)¹⁸⁾.

Der Äthylester wurde nach R. Camps¹⁹⁾ durch Erhitzen der Carbonsäure mit absol. Alkohol und der gleichen Menge konz. Schwefelsäure dargestellt. Sdp.₁₃ 102°; k = 10.486.

5) Verseifung von Estern der Chinolin-carbonsäure.

 α -Chinolin-carbonsäure-äthylester.

Der Ester ist eine ölige, farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₃ 186—188°. 7.634 mg Sbst.: 0.497 ccm (18.5°, 785 mm).

C₁₂H₁₁O₂N (201.16). Ber. N 6.95. Gef. N 7.44.

¹⁷⁾ B. **52**, 1849 [1919].

¹⁸⁾ A. **420**, 210 [1920].

¹⁹⁾ Arch. Pharmaz. **240**, 360 [1902].

- 1) Eingewogene Menge: 0.2490 g
 2) 5 ccm 0.025-n. HCl = 5.15 ccm Lauge
 a = 0.01699-molar (3.50)

t	Lauge in ccm	a—x	x	k
0	1.65	—	—	—
4.33	3.17	1.98	1.52	10.435
9.30	3.77	1.38	2.12	9.723
11.00	3.95	1.20	2.30	10.256
17.69	4.22	0.93	2.57	9.194
19.70	4.31	0.84	2.66	9.461
22.03	4.38	0.77	2.73	9.472
Mittel:				9.915

β -Chinolin-carbonsäure-äthylester (Sdp.₁₂ 176—178°).

Zur Gewinnung der β -Chinolin-carbonsäure wurde β -Methyl-chinolin mit Chromsäure nach der Vorschrift von O. Doebner und W. v. Miller²⁰⁾ oxydiert. Jedoch wurde die Reaktionsdauer von 15 auf 39 Stdn. verlängert. Die Ausbeute an β -Chinolin-carbonsäure betrug 69% d. Th. (unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen β -Methyl-chinolins). Schmp. der Carbon-säure 282—283° (korr.). Sdp.₁₀ des Äthylesters 174°; Schmp. 66—67°.

8.22 mg Sbst.: 0.512 ccm N (20.2°, 757.9 mm).

C₁₂H₁₁O₂N (201.16). Ber. N 6.95. Gef. N 7.10.

- 1) Eingewogene Menge: 0.1247 g
 2) 2 ccm 0.025-n. HCl = 2.06 ccm Lauge
 a = 0.02173-molar (1.79)

t	Lauge in ccm	a—x	x	k
0	0.27	—	—	—
3.68	0.53	1.53	0.26	2.126
9.58	0.81	1.25	0.54	2.076
13.33	0.97	1.09	0.70	2.218
16.65	1.05	1.01	0.78	2.135
19.85	1.10	0.96	0.83	2.005
26.32	1.21	0.85	0.94	1.934
37.92	1.39	0.67	1.12	2.029
Mittel:				2.075

Cinchoninsäure-äthylester (γ -Chinolin-carbonsäure-äthylester)
 (Sdp.₁₅ 173°).

- 1) Eingewogene Menge Ester: 1.2487 g
 2) 20 ccm 0.025-n. H₂SO₄ = 19.21 ccm Lauge
 a = 0.0195-molar (15.00)

t	Lauge in ccm	a—x	x	k
0	4.21	—	—	—
4.7	8.23	10.98	4.02	3.97
7.5	9.72	9.49	5.51	3.97
11.1	11.16	8.05	6.95	4.00
15.3	12.35	6.86	8.14	3.97
21.2	13.56	5.65	9.35	4.00
27.0	14.39	4.82	10.18	4.00
Mittel:				3.99

²⁰⁾ B. 18, 1644 [1885].

p-Methyl- α -chinolin-carbonsäure-äthylester.

Die zu dem Ester gehörige Carbonsäure wurde durch Oxydation von *p*-Methyl- α -[β -phenyl-vinyl]-chinolin mit Kaliumpermanganat gewonnen. Sdp. des Esters 198—200°/13 mm; Schmp. 33—36°.

8.254 mg Sbst.: 0.478 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{13}H_{13}O_2N$ (215.18). Ber. N 6.51. Gef. N 6.61.

- 1) Eingewogene Menge: 0.2666 g
- 2) 5 ccm 0.025-*n*. HCl = 5.15 ccm Lauge
a = 0.01612-molar (3.32)

t	Lauge in ccm	a—x	x	k
0	1.83	—	—	—
4.88	2.98	2.17	1.15	6.738
6.62	3.22	1.93	1.39	6.750
8.85	3.50	1.65	1.67	7.096
11.62	3.72	1.43	1.89	7.057
13.55	3.82	1.33	1.99	6.852
15.37	3.92	1.23	2.09	6.860
Mittel:				6.892

o-Methyl- α -chinolin-carbonsäure-äthylester.

o-Methyl- α -chinolin-carbonsäure, die uns Hr. Prof. Jantzen dankenswerterweise zur Verfügung stellte, lieferte bei der Umsetzung mit 1.5-*n*. alkohol. Salzsäure den gewünschten Ester. Sdp.₁₂ 181—182°.

7.932 mg Sbst.: 0.451 ccm N (17.5°, 769 mm).

$C_{13}H_{13}O_2N$ (215.2). Ber. N 6.51. Gef. N 6.61.

- 1) Eingewogene Menge 0.1336 g
- 2) 2 ccm 0.025-*n*. HCl = 2.06 ccm Lauge
a = 0.02051-molar (1.69)

t	Lauge in ccm	a—x	x	k
0	0.37	—	—	—
1.33	0.53	1.53	0.16	3.834
3.39	0.75	1.31	0.38	4.172
4.83	0.89	1.17	0.52	4.486
5.98	0.97	1.09	0.60	4.488
7.53	1.06	1.00	0.69	4.468
10.23	1.18	0.88	0.81	4.387
12.01	1.30	0.76	0.93	4.968
Mittel:				4.400

Chininsäure-äthylester (*p*-Methoxy-cinchoninsäure-äthylester)
(Schmp. 68.5—69°).

- 1) Eingewogene Menge Ester: 1.4340 g
- 2) 20 ccm 0.025-*n*. H_2SO_4 = 19.21 ccm Lauge
a = 0.0210-molar (15.71)

t	Lauge in ccm	a—x	x	k
0	3.50	—	—	—
2.1	5.29	13.92	1.79	3.04
4.7	6.98	12.23	3.48	2.98
7.6	8.41	10.80	4.91	2.91
10.5	9.52	9.69	6.02	2.89
15.1	11.01	8.20	7.51	2.96
20.5	12.26	6.95	8.76	3.01
28.7	13.58	5.63	10.08	3.05
38.7	14.60	4.61	11.10	3.04
Mittel:				2.99

α -Isochinolin-carbonsäure-äthylester.

Er ist eine ölige, farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₃ 188—190°.

8.550 mg Subst.: 0.532 ccm N (17.5°, 769 mm).

$C_{12}H_{11}O_2N$ (201.16). Ber. N 6.95. Gef. N 7.23.

1) Eingewogene Menge: 0.1245 g

2) 2 ccm 0.025-n. HCl = 2.06 ccm Lauge

a = 0.02100-molar (1.73)

t	Lauge in ccm	a-x	x	k
0	0.33	—	—	—
1.62	0.49	1.57	0.16	2.996
3.83	0.65	1.41	0.32	2.822
5.45	0.75	1.31	0.42	2.802
7.45	0.89	1.17	0.56	3.060
9.38	0.94	1.12	0.61	2.766
14.22	1.13	0.93	0.80	2.881
17.57	1.21	0.85	0.88	2.807

Mittel: **2.876**

 α -Furan-carbonsäure-äthylester.

Aus der nach Volhard²¹⁾ aus Furfurol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gewonnenen α -Furan-carbonsäure wurde durch Veresterung mit 4-proz. äthylalkohol. Salzsäure der α -Furan-carbonsäure-äthylester vom Schmp. 36—37° erhalten²²⁾.

1) Eingewogene Menge: 0.1736 g

2) 3 ccm 0.025-n. HCl = 3.09 ccm Lauge

a = 0.02265-molar (2.80)

t	Lauge in ccm	a-x	x	k
0	0.29	—	—	—
80.37	1.19	1.90	0.90	0.260
121	1.45	1.64	1.16	0.258
142	1.57	1.52	1.28	0.262
160	1.65	1.44	1.35	0.261
192	1.78	1.31	1.49	0.262
202	1.79	1.30	1.50	0.252
227	1.87	1.22	1.58	0.252
307	2.10	0.99	1.81	0.263
334	2.13	0.96	1.84	0.253
375	2.21	0.88	1.92	0.257
395	2.25	0.84	1.96	0.261

Mittel: **0.258**

 α -Tiophen-carbonsäure-äthylester (Sdp.₃₃ 114°).

1) Eingewogene Menge: 0.0966 g

2) 2 ccm 0.025-n. HCl = 2.06 ccm Lauge

a = 0.01371-molar (1.13)

t	Lauge in ccm	a-x	x	k
0	0.93	—	—	—
112	1.02	1.04	0.09	0.0563
177	1.03	1.03	0.10	0.0400
249	1.12	0.94	0.19	0.0592
348	1.13	0.93	0.20	0.0451
434	1.14	0.92	0.21	0.0384
516	1.17	0.89	0.24	0.0381
1588	1.39	0.67	0.46	0.0315

Mittel: **0.0441**

²¹⁾ A. 261, 380 [1891].

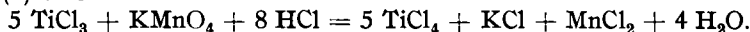
²²⁾ nach Leimbach (Journ. prakt. Chem. [2] 65, 24 [1902]) schmilzt der Ester bei 34°.

II) Messung der Reduktionsgeschwindigkeit von Nitro-Verbindungen.

(Mitbearbeitet von Hans Schmidt.)

Die Messungen erfolgten bei genau 25° und bei Verwendung einer 0.05-molaren Lösung der zu reduzierenden Nitro-Verbindung. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch von 3 l 96-proz. Alkohol und 60 ccm 73-proz. Salzsäure. 10 ccm der 0.05-molaren Lösung ließ man mit 1 ccm einer 15-proz. Titan(3)-chlorid-Lösung (beide Lösungen vorgewärmt auf 25°) im Thermostaten bei 25° miteinander reagieren und bestimmte die Zeit (t), die bis zum Verschwinden der violetten Farbe des Titan(3)-chlorids verging. Dieses Chlorid lag bei allen Versuchen in starkem Überschuß vor.

Der Gehalt der Titan(3)-chlorid-Lösung wurde zuerst mit Hilfe von $n/_{10}$ -Ferrichlorid bei Gegenwart von Ammoniumrhodanid als Indicator bestimmt. Bequemer läßt sich, wie gefunden wurde, der Gehalt an Titan(3)-chlorid mittels 0.05-n. Permanganats messen. Das Permanganat verwandelt das Titan(3)-chlorid gemäß der nachstehenden Gleichung in das farblose Titan(4)-chlorid:



Daher verrät sich der geringste Überschuß an Kaliumpermanganat durch eine deutliche Rotfärbung.

Die Nitro-Verbindungen wurden, soweit sie nicht käuflich zu erwerben waren, nach den Angaben des Schrifttums bereitet.

Die Reduktionsgeschwindigkeit wird in der folgenden Tabelle ausgedrückt durch die reziproken Werte der Zeiten (t), die bis zum Verbrauch des Titan(3)-chlorids vergingen.

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$: Reduktionsdauer: 630 Sek.

Wert für die Reduktionsgeschwindigkeit: 1.58

X in $\text{X}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$	Reduktionsdauer (t) in Sek.		Werte für die Reduktionsgeschwindigkeit ($1000 \times 1/t$)	
	<i>p</i> -Reihe	<i>m</i> -Reihe	<i>p</i> -Reihe	<i>m</i> -Reihe
$\text{CH}_3\text{O}\dots\dots\dots$	600 ²³⁾	165 ²³⁾	1.67	6.06
$\text{CH}_3\dots\dots\dots$	1320	780	0.76	1.28
$\text{NC}-\text{CH}_2\dots\dots$	570	—	1.75	—
F $\dots\dots\dots$	540	—	1.85	—
Cl $\dots\dots\dots$	137	71	7.3	14.1
Br $\dots\dots\dots$	102	75	9.8	13.3
	[72] ²⁴⁾			
J $\dots\dots\dots$	[47] ²⁴⁾	47	15 ²⁴⁾	21.3
$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\dots\dots$	24	140	42	7.1
$\text{CO}_2\text{H}\dots\dots\dots$	23	210	44	4.8
C \cdot N $\dots\dots\dots$	4	25	250	40

²³⁾ Bei der Bestimmung dieser beiden Werte kam 1 ccm 15-proz. Titan(3)-chlorid-Lösung auf 10 ccm einer 0.1-molaren Lösung der Nitro-Verbindungen zur Einwirkung. Die Reduktionsdauer für Nitrobenzol betrug unter analogen Versuchsbedingungen 230 Sek.

²⁴⁾ Diese Werte wurden erhalten bei einer vergleichenden Messung der Reduktionsgeschwindigkeit von *p*-Jod-nitrobenzol und *p*-Brom-nitrobenzol in 0.025-molarer Lösung bei 50°. In 0.05-molarer Lösung konnte *p*-Jod-nitrobenzol nicht geprüft werden, weil sich von ihm Lösungen dieser Konzentration auch bei 50° nicht anfertigen ließen.