

### 189. R. Leimu: Reaktions-Geschwindigkeit aliphatischer Säurehalogenide.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]  
(Eingegangen am 5. April 1937.)

Die bisherigen Untersuchungen über die Reaktions-Geschwindigkeit der organischen Säurehalogenide beschränken sich fast ausschließlich auf die Verbindungen der aromatischen Reihe<sup>1)</sup>, weil die Geschwindigkeits-Messungen bei aliphatischen Säurehalogeniden<sup>2)</sup> infolge des schnellen Reaktions-Verlaufs und des Mangels an passenden Lösungsmitteln auf große Schwierigkeiten gestoßen sind.

Die vorliegende Untersuchung umfaßt eine Reihe Reaktions-Geschwindigkeits-Bestimmungen einiger aliphatischer Säurehalogenide, insbesondere der Säurechloride, mit Äthylenchlorhydrin, Benzylalkohol und Cyclohexanol in Dioxan-Lösung. Die Bestimmungen wurden mit folgenden Verbindungen durchgeführt:

I) Fettsäurechloride,  $R.CO.Cl$ , vom Acetylchlorid ab bis zum  $n$ -Capronylchlorid mit allen ihren Isomeren, ausgenommen die des letztgenannten.

II) Äthersäurechloride,  $R.O.[CH_2]_n.CO.Cl$  [ $n = 1, 2, 3, 4$ ;  $R =$  Methyl, Äthyl oder, wenn  $n = 1$ ,  $n$ -Propyl].

III) Chloride einer Anzahl chlosubstituierter Essig-, Propion- und  $n$ -Buttersäuren.

IV) Phosgen,  $CO.Cl_2$ .

V) Acetylbromid,  $CH_3.CO.Br$ .

Einige Versuche wurden auch mit Äthylenchlorhydrin in Aceton-Lösung ausgeführt. Daneben wurde untersucht:

VI) Die Alkoholysen-Geschwindigkeit der Chlor-kohlensäure-ester,  $R.O.CO.Cl$  [ $R =$  Methyl, Äthyl,  $n$ -Propyl,  $i$ -Propyl oder  $\beta$ -Chlor-äthyl]. Diese Messungen erfolgten hauptsächlich in Methylalkohol-Lösung.

Bei den Versuchen wurde die Molekular-Konzentration des Äthylenchlorhydrins, Benzylalkohols und Cyclohexanols so groß gewählt, daß die Reaktion als monomolekular angesehen werden konnte. Es wurde festgestellt, daß das Dioxan weder mit den Säurechloriden noch mit dem bei der Reaktion sich bildenden Chlorwasserstoff in Reaktion tritt. Auch auf das Äthylenchlorhydrin, das bei den meisten Versuchen den anderen Reaktions-Partner bildete, war der Chlorwasserstoff ohne Einwirkung. Das Cyclohexanol und der Benzylalkohol wurden dagegen vom Chlorwasserstoff etwas angegriffen; die kinetischen Bestimmungen erfolgten indes so schnell, daß dieser Umstand ohne größeren Einfluß war. Bei allen in Dioxan-Lösung vorgenommenen Versuchen wurden die Geschwindigkeits-Konstanten nach der bekannten Gleichung

$$k = (1/t) \cdot \ln[a/(a-x)] \quad (1)$$

<sup>1)</sup> s. Palomaa u. Leimu (Vorläuf. Mitteil.), B. 66, 813 [1933], Fußn. 2.

<sup>2)</sup> ebenda, Fußn. 3, 4 und 5; später eingegangen: Branch u. Nixon, Journ. Amer. chem. Soc. 58, 2499 [1936].

ermittelt. Die Versuchsreihen gaben im allgemeinen gute Konstanten<sup>3)</sup>, besonders bei den Versuchen mit Äthylenchlorhydrin. Eine Ausnahme machten die Geschwindigkeits-Bestimmungen der  $\alpha$ -chlor- und  $\alpha$ -alkoxy-substituierten Carbonsäurechloride und des Phosgens mit Äthylenchlorhydrin in Dioxan, wo ein deutlicher abnehmender Gang der Konstanten zu bemerken war<sup>4)</sup>. Auch in Aceton war die Reaktion unregelmäßig. Das Dioxan ist bei den Geschwindigkeits-Bestimmungen der reaktionsfähigeren Verbindungen ein viel vorteilhafteres Lösungsmittel als das Aceton. Abgesehen davon, daß das Dioxan weder von Säurechloriden noch von Chlorwasserstoff angegriffen wird, hat es noch den Vorzug eines die Reaktions-Geschwindigkeit stark verlangsamenden Mediums<sup>5)</sup>.

Bei den mit Chlor-kohlensäure-estern in methylalkoholischer Lösung vorgenommenen Versuchen reagierten der Alkohol und der bei der Reaktion entstandene Chlorwasserstoff in so beträchtlichem Maße miteinander, daß dies bei den Ausrechnungen der Konstanten berücksichtigt werden mußte. Diese wurden gemäß der Gleichung

$$k + k' = (1/t) \cdot \ln \{ a / [a - x - (k'/k)x] \} \quad (2)$$

ermittelt; man erhielt nach dieser Methode für die Alkoholysen-Geschwindigkeit sehr gute Konstanten.

Die Geschwindigkeits-Konstante  $k'$  bei der Reaktion des Methylalkohols mit Chlorwasserstoff wurde durch einen besonderen Versuch ermittelt. Ebenso bestimmte man die Konstante  $k$  annäherungsweise mittels der Gleichung (1), um den Quotient  $k'/k$  zu erhalten.

Man findet den in Gleichung (2) vorkommenden Wert für  $a$  nicht wie gewöhnlich aus der Differenz der Anfangs- und Endtiter, sondern muß zu dieser eine kleine Korrektur  $\Delta a$  addieren. Die Formel zu deren Bestimmung erhält man mit genügender Genauigkeit, wenn man die Geschwindigkeit der Folgereaktion konstant annimmt, wenn man also die kleine Wirkung, die das Verschwinden des Chlorwasserstoffs in der Folgereaktion verursacht, vernachlässigt. Man erhält dann

$$\Delta a = ak' \int_0^{t_E} (1 - e^{-kt}) dt = ak' [t_E + (1/k)e^{-kt_E} - 1/k].$$

Weil die Zeit beim Entnehmen des Endtiters,  $t_E$  groß ist, so ist das Glied  $(1/k)e^{-kt_E}$  annäherungsweise gleich Null. Dies ist auch dadurch erklärlich, daß der  $t_E$  entsprechende Wert  $x = x_E$  annäherungsweise gleich  $a$  ist, so daß in der umgeformten Gleichung (1)

$$x_E = a(1 - e^{-kt_E})$$

der eingeklammerte Ausdruck Eins und das letztere Glied in diesem Null wird. Somit vereinfacht sich der Ausdruck für  $\Delta a$ , und man erhält:

$$\Delta a/a = k'(t_E - 1/k). \quad (2')$$

Das  $k$  in dieser Gleichung kann man durch seinen Näherungswert aus Formel (1) ersetzen.

<sup>3)</sup> Die vollständigen Versuchsreihen finden sich in der Dissertat. d. Verf., Annal. Univ. Turkuensis A. IV, Nr. 3 [1935] (finnisch nebst einem kurzen deutschen Referat).

<sup>4)</sup> Nach vorläufigen Untersuchungen sind als Ursache dieser Unregelmäßigkeit Neben-, Gegen- oder Folgereaktionen nicht anzunehmen. Ich habe die Absicht, auf diese Frage später zurückzukommen.

<sup>5)</sup> vgl. Buthmann, Ztschr. physik. Chem. (B) **23**, 100 [1933].

Wenn man nun aus der Differenz des Anfangs- und Endtiters den Wert von  $a - \Delta a$  ermittelt, so kann man den Wert für  $a$  aus der Identität

$$a = (a - \Delta a) / (1 - \Delta a/a) \quad (2'')$$

erhalten.

Der Wert von  $a$  kann auch durch Extrapolation ermittelt werden<sup>6)</sup>.

Die ermittelten Geschwindigkeits-Konstanten sind aus den beigefügten Tabellen ersichtlich (Zeit-Einheit 1 Min.)<sup>3)</sup>.

Die untersuchten Fettsäurechloride (Tab. 1) haben bei der Reaktion mit Äthylenchlorhydrin innerhalb der Fehlergrenzen dieselben Temperaturquotienten, im Mittel  $k_{25}/k_{15} = 2.01$  und  $k_{35}/k_{25} = 1.92$ <sup>7)</sup>.

Tabelle 1.

Alkoholysen-Geschwindigkeit der Fettsäurechloride, R.CO.Cl.

A) Mit Äthylenchlorhydrin, 2 Mol/l in Dioxan:

R	$k_{15}$	$k_{25}$	$k_{35}$	$k_{25}/k_{15}$	$k_{35}/k_{25}$
CH <sub>3</sub> .....	0.00507	0.0101	0.0194	1.99	1.92
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .....	0.00391	0.00792	0.0150	2.03	1.89
CH <sub>3</sub> . [CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	0.00487	0.0097	0.0174	1.99	1.79
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH .....	0.00368	0.0075	0.0135	2.04	1.80
CH <sub>3</sub> . [CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> .....	0.00464	0.0096	0.0183	2.07	1.91
(CH <sub>3</sub> ) (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH .....	0.00251	0.00530	0.0104	2.11	1.96
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH. CH <sub>2</sub> .....	0.00441	0.00889	0.0180	2.02	2.02
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C .....	0.000546	0.00111	0.00225	2.03	2.03
CH <sub>3</sub> . [CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> .....	0.00472	0.0096	0.0191	2.03	1.99

B) Mit Benzylalkohol, 1 Mol/l in Dioxan:

CH <sub>3</sub> .....	0.0073	0.0141	0.0261	1.93	1.85
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .....		0.0143			
CH <sub>3</sub> . [CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....		0.0142			
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH .....		0.0138			
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C .....		0.00212			

C) Mit Cyclohexanol, 1 Mol/l in Dioxan:

CH <sub>3</sub> .....	0.00568	0.0108	0.0212	1.90	1.96
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .....		0.0110			
CH <sub>3</sub> . [CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....		0.0112			
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH .....		0.0116			
CH <sub>3</sub> . [CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> .....		0.0115			
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C .....		0.00171			

D) Mit Äthylenchlorhydrin, 2 Mol/l in Aceton:

CH <sub>3</sub> .....	0.038
-----------------------	-------

Bei dieser Reaktion hat das Acetylchlorid die größte und das Propionylchlorid die kleinste Geschwindigkeit unter den normalen Verbindungen. Die höheren *n*-Fettsäurechloride vom *n*-Butyrylchlorid auf-

<sup>6)</sup> s. d. Dissertat. d. Verf., S. 35.

<sup>7)</sup> Die Temperaturquotienten sind durchschnittlich von derselben Größe wie die früher für die aromatischen Säurehalogenide gefundenen. Bernoulli u. Goar fanden nämlich bei deren Reaktionen mit Phenolen als mittleren Wert für ein größeres Temperaturgebiet  $k_{t+10}/k_t = 1.78$ , Helv. chim. Acta **9**, 735 [1926].

wärts haben innerhalb der Fehlergrenzen gleich große, etwas kleinere Geschwindigkeits-Konstanten als das Acetylchlorid. Die Alkoholysen-Geschwindigkeit verläuft also bei den *n*-Fettsäurechloriden symbat mit der Stärke der Säuren, wie folgender Vergleich zeigt:

	Alkoholysen-Geschwindigkeit der Säurechloride ( $k_{25}$ )	Dissoziations-Konstante der Säuren ( $K_{25}$ ) <sup>8)</sup>
Essigsäure .....	0.0101	0.00179
Propionsäure .....	0.00792	0.00137
<i>n</i> -Buttersäure .....	0.0097	0.00158
<i>n</i> -Valeriansäure .....	0.0096	0.00151

Diese Symbasie ist jedoch keine allgemeine Regelmäßigkeit, obgleich auch andere entsprechende Beispiele, z. B. die Verbindungsreihe: Acetylchlorid, Monochlor-acetylchlorid, Dichlor-acetylchlorid und Trichlor-acetylchlorid, angeführt werden können.

Die Verzweigung der Kohlenstoffkette verursacht bei der Reaktion mit Äthylenchlorhydrin eine Verminderung der Geschwindigkeit. Wenn die Verzweigung schon beim  $\alpha$ -Kohlenstoffatom stattfindet, ist die Verminderung sehr deutlich, und besonders auffallend ist sie bei Trimethyl-acetylchlorid, wo das Alkyl neben der Carbonylgruppe ein tertiäres ist. Die Verzweigung der Kohlenstoffkette beim  $\beta$ -Kohlenstoffatom hat nur einen kleinen Einfluß auf die Größe der Geschwindigkeits-Konstante.

Die Verlängerung und die Verzweigung der Kohlenstoffkette üben bei der Reaktion der aliphatischen Säurechloride mit Benzylalkohol und Cyclohexanol einen noch viel kleineren Einfluß auf die Geschwindigkeit aus als bei der Reaktion mit Äthylenchlorhydrin, denn abgesehen von der Konstante des Trimethyl-acetylchlorids, die wieder deutlich kleiner ist als die der anderen, sind alle Konstanten der untersuchten aliphatischen Carbonsäurechloride innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß, nämlich bei 25° in 1-*m*. Benzylalkohol-Lösung etwa 0.0141 und in 1-*m*. Cyclohexanol-Lösung etwa 0.0112. Der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit ist nur beim Acetylchlorid untersucht; er ist beinahe derselbe wie bei der Reaktion mit Äthylenchlorhydrin.

Auch bei Äthersäurechloriden (Tab. 2) erweist sich der Einfluß der Temperatur auf die Alkoholysen-Geschwindigkeit als gleich groß wie bei den Fettsäurechloriden, nach den in 2-*m*. Äthylenchlorhydrin-Lösung ausgeführten Versuchen zu urteilen. Zwar sind die Temperaturquotienten der Alkoxy-acetylchloride etwas kleiner als die der anderen, im Mittel  $k_{25}/k_{15} = 1.91$  und  $k_{35}/k_{25} = 1.92$ , aber bei diesen Verbindungen tritt in der angegebenen Lösung die obenerwähnte Unregelmäßigkeit hervor, welche sicherlich die Ursache dieser Erscheinung ist.

In Benzylalkohol und Cyclohexanol reagieren auch die Alkoxy-acetylchloride beinahe regelmäßig, so daß diese Ergebnisse am besten zur Untersuchung des Einflusses der Lage des Äther-Sauerstoffs in der Kette auf die Reaktions-Geschwindigkeit dieser Verbindungen dienen können. Daraus erkennt man, daß bei der Alkohololyse der Säurechloride eine entsprechende

<sup>8)</sup> Die Dissoziations-Konstanten sind einer unveröffentlichten Arbeit von Pa-  
loma entnommen.

Regelmäßigkeit herrscht, wie früher u. a. bei Ätherestern<sup>9)</sup>, -amiden<sup>10)</sup> und -nitrilen<sup>11)</sup> bei der sauren Hydrolyse und bei der katalysierten Esterifizierung der Äthersäuren in wäßrig-methylalkohol. Lösung<sup>9c)</sup> beobachtet wurde.

Tabelle 2.

Alkoholsen-Geschwindigkeit der Äthersäurechloride, R.O.[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.CO.Cl

A) Mit Äthylenchlorhydrin, 2 Mol/l in Dioxan:

R	n	k <sub>15</sub>	k <sub>25</sub>	k <sub>35</sub>	k <sub>25</sub> /k <sub>15</sub>	k <sub>35</sub> /k <sub>25</sub>
CH <sub>3</sub> .....	1	0.00233	0.00450	0.0085	1.93	1.89
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	1	0.00225	0.00425	0.0082	1.89	1.93
n-C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> .....	1	0.00216	0.00414	0.0080	1.92	1.93
CH <sub>3</sub> .....	2	0.00303	0.00633	0.0123	2.09	1.94
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	2	0.00311	0.00652	0.0131	2.10	2.01
CH <sub>3</sub> .....	3	0.0106	0.0219	0.0420	2.07	1.92
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	3	0.0114	0.0234	0.0463	2.05	1.98
CH <sub>3</sub> .....	4	0.00603	0.0125	0.0247	2.07	1.98
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	4	0.00539	0.0114	0.0221	2.11	1.94

B) Mit Benzylalkohol, 1 Mol/l in Dioxan:

CH <sub>3</sub> .....	1	0.0172
CH <sub>3</sub> .....	2	0.0102
CH <sub>3</sub> .....	3	0.0169
CH <sub>3</sub> .....	4	0.0145

C) Mit Cyclohexanol, 1 Mol/l in Dioxan:

CH <sub>3</sub> .....	1	0.0132
CH <sub>3</sub> .....	2	0.00779
CH <sub>3</sub> .....	3	0.0124
CH <sub>3</sub> .....	4	0.0115

Die Reaktions-Geschwindigkeit hat ein relatives Minimum, wenn das Sauerstoffatom sich in  $\beta$ -Stellung zur Carbonylgruppe befindet.

In den vorliegenden Alkoholsen-Reaktionen der Äthersäurechloride tritt nach dem Maximum bei den  $\alpha$ -substituierten und dem Minimum bei den  $\beta$ -substituierten ein zweites Geschwindigkeits-Maximum der  $\gamma$ -substituierten Verbindungen auf. Dieses Maximum ist noch deutlicher bei den Reaktionen der Äthersäurechloride mit Äthylenchlorhydrin. Bei diesen kann man dagegen das erste Maximum der  $\alpha$ -substituierten Verbindungen nicht beobachten, was wahrscheinlich auf die obenerwähnte Unregelmäßigkeit der Reaktion der Alkoxy-acetylchloride mit Äthylenchlorhydrin in Dioxan, die mit einer Verlangsamung der Reaktions-Geschwindigkeit verknüpft ist, zurückzuführen ist. Bei den obenerwähnten katalysierten Reaktionen<sup>9,10,11)</sup> hat man kein anderes Maximum der Re-

<sup>9)</sup> s. z. B. a) Palomaa, Annal. Acad. Scient. Fennicae (A) 4, Nr. 2 [1913] und b) ebenda (A) 10, Nr. 16 [1917] nebst c) Palomaa u. Tukkimäki, B. 68, 887 [1935].

<sup>10)</sup> Kilpi, Ztschr. physik. Chem. 80, 165 [1912].

<sup>11)</sup> Kilpi, Ztschr. physik. Chem. 86, 641 [1914].

aktions-Geschwindigkeit, das von dem Sauerstoff in der  $\gamma$ -Stellung bewirkt wäre, beobachtet<sup>12)</sup>).

Wenn man die Konstanten der Äthersäurechloride mit denjenigen der *n*-Butyrylchloride und deren höheren Homologen vergleicht, so kann man feststellen, daß die Alkoholysen-Geschwindigkeiten der  $\beta$ -substituierten Verbindungen kleiner, die der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -substituierten größer als die der letztgenannten sind, abgesehen von den oben erwähnten Unregelmäßigkeiten. Die Alkoholysen-Geschwindigkeit der  $\delta$ -substituierten Verbindungen ist entweder dieselbe oder sehr wenig größer als die der höheren *n*-Fettsäurechloride. Bei der sauren Hydrolyse der Ätherester<sup>9a)</sup> und bei der katalysierten Esterifizierung der Äthersäuren<sup>9c)</sup> sind die Reaktions-Geschwindigkeiten dagegen durchgehend kleiner oder im Grenzfall nahezu gleich groß wie die Reaktions-Geschwindigkeiten der höheren *n*-Fettsäuren und deren Ester.

Bei den mit den chloresubstituierten Fettsäurechloriden vorgenommenen Versuchen (Tab. 3) findet man im allgemeinen dieselben Regelmäßigkeiten in dem Einfluß der Lage des Substituenten auf die Alkoholysen-Geschwindigkeit wie bei den Äthersäurechloriden: Die  $\alpha$ -substituierten Verbindungen haben immer ein relatives Maximum, die  $\beta$ -substituierten ein Minimum der Reaktions-Geschwindigkeit. Die Geschwindigkeits-Konstanten des  $\beta$ -Chlor-propionylchlorids und des  $\gamma$ -Chlor-butyrylchlorids bei den in 1-*m*. Lösungen in Benzylalkohol und Cyclohexanol vorgenommenen Versuchen unterscheiden sich nicht viel von den Konstanten der entsprechenden Äthersäurechloride, nur das Geschwindigkeits-Maximum des Monochlor-acetylchlorids ist sehr auffallend. Die Geschwindigkeits-Konstanten der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -substituierten Verbindungen verhalten sich nämlich nahezu wie 20:2:3. Den großen Einfluß des Chlors in  $\alpha$ -Stellung auf die Reaktions-Geschwindigkeit beobachtet man auch bei den Versuchen mit Äthylenchlorhydrin in Dioxan. Obgleich die Unregelmäßigkeit wieder mit einer Verlangsamung der Reaktions-Geschwindigkeit verknüpft ist, haben bei diesen Versuchen alle  $\alpha$ -chloresubstituierten Säurechloride, mit Ausnahme des Pentachlor-propionylchlorids, eine deutlich größere Reaktions-Geschwindigkeit als die *n*-Fettsäurechloride. Das Zukommen eines zweiten oder besonders eines dritten Chlors in  $\alpha$ -Stellung verursacht eine auffallend große Geschwindigkeit.

Die  $\alpha$ -chloresubstituierten Säurechloride sind, außer durch ihre große Reaktions-Geschwindigkeit, auch dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturquotienten kleiner sind als die der anderen Säurechloride, und zwar um so kleiner, je größer die Geschwindigkeit der Reaktion ist. Offenbar findet die Verminderung ihre Erklärung zum Teil auch durch die Unregelmäßigkeit der Reaktion, aber im allgemeinen sind die Abweichungen von den obenerwähnten Temperaturquotienten so bedeutend, daß diese Ursache nicht die einzige sein kann. Die Kleinheit der Temperaturquotienten zeigt, daß die größere Geschwindigkeit der  $\alpha$ -chloresubstituierten Fettsäurechloride mit einer kleineren Aktivierungsenergie ihrer Alkoholysen-Reaktion verknüpft ist.

<sup>12)</sup> Eine Übersicht über die Geschwindigkeits-Konstanten der Hydrolysen- und Alkoholysen-Reaktionen der Äthersäure-Derivate wurde von Palomaa u. Siitonen, B. 69, 1344—1345 [1936], gegeben.

Tabelle 3.

Alkoholyse-Geschwindigkeit der chlosubstituierten *n*-Fettsäurechloride  
 $R \cdot CO \cdot Cl$  ( $R = C_m H_{2m-n+1} Cl_n$ ;  $m = 1, 2, 3$ ).

## A) Mit Äthylenchlorhydrin, 2 Mol/l in Dioxan:

R	$k_{15}$	$k_{25}$	$k_{35}$	$k_{25}/k_{15}$	$k_{35}/k_{25}$
$CH_2Cl$ .....	0.0083	0.0149	0.026	1.8	1.7
$CHCl_2$ .....	0.0287	0.0450	0.067	1.57	1.49
$CCl_3$ .....	0.24	0.33	0.46	1.4	1.4
$CH_3 \cdot CHCl$ .....	0.0124	0.0211	0.0332	1.70	1.57
$CH_2Cl \cdot CH_2$ .....	0.00150	0.00288	0.0055	1.92	1.91
$CH_3 \cdot CCl_2$ .....	0.014	0.020	0.029	1.4	1.45
$CH_2Cl \cdot CHCl$ .....	0.0095	0.0164	0.0279	1.73	1.70
$CHCl_2 \cdot CH_2$ .....	0.00122	0.00233	0.00431	1.91	1.85
$CCl_3 \cdot CCl_2$ .....	0.000280	0.000477	0.00084	1.7	1.8
$CH_2Cl \cdot [CH_2]_2$ .....	0.00334	0.0065	0.0121	1.95	1.86

## B) Mit Benzylalkohol, 1 Mol/l in Dioxan:

$CH_2Cl$ .....	0.060	0.099	0.160	1.65	1.62
$CH_2Cl \cdot CH_2$ .....		0.0108			
$CH_2Cl \cdot [CH_2]_2$ .....		0.0163			

## C) Mit Cyclohexanol, 1 Mol/l in Dioxan:

$CH_2Cl$ .....	0.057	0.090	0.133	1.58	1.48
$CH_2Cl \cdot CH_2$ .....		0.00835			
$CH_2Cl \cdot [CH_2]_2$ .....		0.0156			

## D) Mit Äthylenchlorhydrin, 2 Mol/l in Aceton:

$CH_2Cl$ .....	0.10
----------------	------

Die durch den  $\beta$ -Chlor-Substituenten veranlaßte Herabsetzung der Reaktions-Geschwindigkeit ist auch bei den Versuchen mit Äthylenchlorhydrin in Dioxan sehr deutlich. Tritt ein zweites Chloratom an den  $\beta$ -Kohlenstoff, so findet nur eine kleine Verminderung der Reaktions-Geschwindigkeit statt, wie die Konstante des  $\beta, \beta$ -Dichlor-propionylchlorids im Vergleich mit der des  $\beta$ -Chlor-propionylchlorids zeigt. Das Pentachlorpropionylchlorid hat dagegen eine sehr kleine Geschwindigkeits-Konstante, was man zum Teil auf die größere Unregelmäßigkeit der Reaktion zurückführen könnte.

Die Alkoholyse des  $\gamma$ -Chlor-butrylchlorids in 2-*m*-Äthylenchlorhydrin-Lösung verläuft merkbar rascher als die des  $\beta$ -Chlor-propionylchlorids, aber doch deutlich langsamer als die des *n*-Butrylchlorids. Weil die Geschwindigkeit des  $\delta$ -Chlor-valerylchlorids nicht bestimmt wurde, so kann man nicht mit Sicherheit schließen, ob auch hier bei den  $\gamma$ -chlor-substituierten Verbindungen ein Geschwindigkeits-Maximum vorkommt.

Ogbleich die berichteten Versuche zeigen, daß die Alkoholyse-Geschwindigkeit der aliphatischen Säurechloride im allgemeinen der sog. „Sägezahn-Regel“<sup>13)</sup> gehorcht, wenn der Substituent von der  $\alpha$ -Stellung sukzessiv in die  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Stellungen weitergerückt wird, kann man zur Erklärung dieser Regelmäßigkeit die „Theorie der induzierten alternierenden Polari-

<sup>13)</sup> s. z. B. Juvala, B. **63**, 2001 [1930]; daselbst auch frühere Literatur.

täten<sup>14)</sup> nicht heranziehen. Mit diesem Erklärungsversuch steht nicht nur die oben erwähnte Tatsache im Widerspruch, daß die Reaktions-Geschwindigkeit des  $\gamma$ -Chlor-butyrylchlorids mit Äthylenchlorhydrin in Dioxan deutlich kleiner ist als die der  $n$ -Fettsäurechloride, sondern auch, daß in derselben Lösung außer den Konstanten der  $\gamma$ -Alkoxy-butyrylchloride auch die der  $\delta$ -Alkoxy-valerylchloride deutlich größer als diejenigen der höheren  $n$ -Fettsäurechloride sind. Diese Widersprüche können auch nicht mit Hilfe des sog. „allgemeinen Effekts“<sup>15)</sup> beseitigt werden, weil dieser beim Chlor und bei Alkoxygruppen in derselben Richtung wirken sollte, wie auch der „alternierende Effekt“ es tut.

Als Grenzfall der chlorierten Carbonsäurechloride,  $\text{Cl}[\text{CH}_2]_n\text{CO}\cdot\text{Cl}$ , kann man formal das Phosgen ( $n = 0$ ) und der alkoxylierten Carbonsäurechloride  $\text{R}\cdot\text{O}[\text{CH}_2]_n\text{CO}\cdot\text{Cl}$  die Chlor-kohlensäure-ester ( $n = 0$ ) auffassen (Tab. 4).

Tabelle 4.

Alkoholysen-Geschwindigkeiten des Phosgens,  $\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$ , und der Chlor-kohlensäure-ester,  $\text{R}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$

A) Mit Äthylenchlorhydrin, 2 Mol/l in Dioxan:

Verbindung	$k_5$	$k_{15}$	$k_{25}$	$k_{15}/k_5$
$\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$ .....	0.0406	0.0608		1.5
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$ .....			0.0000011	

B) In Methylalkohol:

R	$k_{15}$	$k_{25}$	$k_{35}$	$k_{25}/k_{15}$	$k_{35}/k_{25}$
$\text{CH}_3$ .....	0.00396	0.00982	0.0218	2.48	2.22
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2$ .....	0.00214	0.00542	0.0122	2.53	2.25
$\text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_2$ .....	0.00224	0.00557	0.0129	2.49	2.32
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ .....	0.000947	0.00246	0.00608	2.60	2.47
$\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_3$ .....	0.0129	0.0307	0.0657	2.38	2.14

Das Phosgen hat eine sehr große Alkoholysen-Geschwindigkeit; mit 2- $m$ . Äthylenchlorhydrin in Dioxan bei 15<sup>0</sup> ist sie etwa 12-mal so groß als diejenige des Acetylchlorids. Das steht in Übereinstimmung mit der heutigen Auffassung von der großen Hydrolysen-Geschwindigkeit dieser Verbindung<sup>16)</sup>. Früher wurde das Phosgen für schwer hydrolysierbar gehalten<sup>17)</sup>, und noch heutzutage kann man diese Auffassung in der Literatur antreffen<sup>18)</sup>.

Auch das Phosgen hat einen verhältnismäßig niedrigen Temperaturquotienten der Alkoholysen-Geschwindigkeit,  $k_{15}/k_5 = 1.5$ , was jedoch zum Teil auf die Fehlerquellen, nämlich auf die Unregelmäßigkeit des Reaktionsverlaufs und auf die Analysenfehler, zurückzuführen sein mag. Diese ent-

<sup>14)</sup> Berger u. Olivier, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 516 [1927], sowie Olivier, ebenda **48**, 227 [1929], bedienen sich dieser Theorie beim Erklären der von ihnen beobachteten Regelmäßigkeiten in der Reaktions-Geschwindigkeit der aromatischen Carbon- und Sulfonsäurechloride. Dort ist auch frühere Literatur über diese Theorie angegeben. <sup>15)</sup> s. Berger u. Olivier, l. c. S. 517; dort auch frühere Literatur.

<sup>16)</sup> Paternó u. Mazzucchelli, Gazz. chim. Ital. **50**, I, 47; Rona, C. **1921** III, 374; Vles, Dissertat. Leiden 1932, S. 114.

<sup>17)</sup> Berthelot, Bull. Soc. chim. France [2] **13**, 14 [1870] und A. **156**, 229 [1870].

<sup>18)</sup> z. B. Zwecker, B. **68**, 1299 [1935].



stehen dadurch, daß der bei der Alkohololyse des Phosgens mit Äthylenchlorhydrin entstehende Chlor-kohlensäure- $[\beta\text{-chlor-äthyl}]$ -ester sehr leicht beim Titrieren hydrolysiert wird.

Die Alkoholysen-Geschwindigkeit der Chlor-kohlensäure-ester mit 2-*m*. Äthylenchlorhydrin in Dioxan ist so gering, daß an ihre genaue Bestimmung nicht zu denken war; die Konstante des Chlor-kohlensäure-äthylesters wurde bei 25° zu etwa 0.0000011 gefunden. Eingehender wurde deshalb die Reaktions-Geschwindigkeit der Chlor-kohlensäure-ester in methylalkoholischer Lösung untersucht. Bei diesen Versuchen reagierten der Äthyl- und der *n*-Propylester nahezu mit derselben Geschwindigkeit, der Methylester reagierte bedeutend schneller als diese und der *i*-Propylester viel langsamer. Von allen diesen Verbindungen hatte der Chlor-kohlensäure- $[\beta\text{-chlor-äthyl}]$ -ester eine bedeutend größere Geschwindigkeit als die übrigen. Auch hier erhöht also ein Substituent in  $\gamma$ -Stellung zur Carbonylgruppe die Reaktions-Geschwindigkeit.

Bei allen mit Chlor-kohlensäure-estern in methylalkoholischer Lösung vorgenommenen Versuchen war der Einfluß der Temperatur auf die Reaktions-Geschwindigkeit größer als bei den übrigen Säurechloriden. Die Temperaturquotienten variieren,  $k_{25}/k_{15}$  von 2.38 zu 2.60 und  $k_{35}/k_{25}$  von 2.14 zu 2.47. Bei den rascheren Reaktionen sind die Quotienten im allgemeinen kleiner als in den langsameren, aber die Differenzen sind so klein, daß sie auch von den Versuchsfehlern herrühren können.

Von den Säurebromiden wurde nur das Acetylbromid untersucht; die Versuche wurden mit 2-*m*. Äthylenchlorhydrin in Dioxan durchgeführt (Tab. 5). Die Reaktions-Geschwindigkeit war sehr groß, beinahe an der Grenze der Meßbarkeit. Dank der zweckmäßigen Analysenmethode wurden dennoch ziemlich gute Konstantenreihen erhalten. Auch in diesem Falle wurde der Temperaturquotient der Reaktion ziemlich klein gefunden. Die gefundene große Verschiedenheit der Alkoholysen-Geschwindigkeit des Acetylchlorids und -bromids mag der allgemeinen Auffassung von dem Verhältnis der Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Säurehalogenide<sup>19)</sup> entsprechen, wenn sie auch nicht im Einklang mit der von Bernoulli und Goar<sup>20)</sup> beobachteten Regelmäßigkeit steht, nach der die Reaktions-Geschwindigkeiten des Benzoylchlorids, -bromids und -jodids in Phenol-Lösung sich zueinander nahezu wie die Atomgewichte des Chlors, Broms und Jods verhalten.

Tabelle 5.

Alkoholysen-Geschwindigkeit des Acetylbromids,  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{Br}$ , mit Äthylenchlorhydrin, 2 Mol/l in Dioxan:

	$k_5$	$k_{15}$	$k_{15}/k_5$
$\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{Br}$	0.704	1.17	1.66

<sup>19)</sup> s. Dann, Davies, Hambly, Paul u. Semmens, Journ. chem. Soc. London **1933**, 15, sowie Staudinger u. Anthes, B. **46**, 1419—1420 [1913].

<sup>20)</sup> Helv. chim. Acta **9**, 748—749 [1926]. Über die Zuverlässigkeit dieser Untersuchung s. van Duin, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 189, nebst Bernoulli u. Goar, ebenda, S. 192 [1927].

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit wurde auf die Genauigkeit der Reaktions-Geschwindigkeits-Bestimmungen und auf die Untersuchung der dabei vorkommenden Fehlerquellen besondere Sorgfalt verwandt. Darüber sowie auch über den Einfluß der Anfangskonzentration auf die Reaktions-Geschwindigkeit soll später eingehend berichtet werden.

Zum Schluß erlaube ich mir, meinem Lehrer, Hrn. Prof. Dr. M. H. Palomaa, der die Anregung zu vorliegender Untersuchung gegeben und meine Arbeit durch seine wertvollen Ratschläge gefördert hat, meinen besten Dank auszusprechen.

### Beschreibung der Versuche.

Einige der zur Darstellung der Säurechloride dienenden Säuren waren käufliche Präparate, die durch Destillation gereinigt wurden. Der größte Teil von ihnen, u. a. die höheren Fettsäuren, die im allgemeinen nur synthetisch vollkommen rein erhalten werden können, wurde von mir selbst bereitet. Die Reinheit der Präparate wurde mittels Analysen und refraktometrischer Bestimmungen geprüft<sup>21)</sup>.

#### *d, l*-Methyl-äthyl-acetylchlorid, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}.\text{CO}.\text{Cl}$ .

Bei der Darstellung des Chlorids wurde für je 1 Mol. Säure<sup>22)</sup> 1.2 Mol. Thionylchlorid verwendet. Die Säure wurde nach und nach in Thionylchlorid getropft, das Reaktionsgemisch einige Zeit erhitzt und fraktioniert<sup>23)</sup>.

Sdp.<sub>761</sub> 118.0—118.3°.  $d_4^{20}$  0.9917.  $n_D^{20}$  1.41464,  $n_D^{20}$  1.41695,  $n_D^{20}$  1.42274.  $M_\alpha$  30.41 (30.02),  $M_D$  30.56 (30.17),  $M_\beta$  30.93 (30.52),  $M_\beta - M_\alpha$  0.52 (0.50).

#### *i*-Valerychlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{Cl}$ .

Analog wie die vorige Verbindung dargestellt<sup>22)</sup>.

Sdp.<sub>766</sub> 117.9° (konst.).  $d_4^{20}$  0.9844.  $n_D^{20}$  1.41250,  $n_D^{20}$  1.41488,  $n_D^{20}$  1.42061.  $M_\alpha$  30.50 (30.02),  $M_D$  30.65 (30.17),  $M_\beta$  31.02 (30.52),  $M_\beta - M_\alpha$  0.52 (0.50).

#### Trichlor-acetylchlorid, $\text{CCl}_3.\text{CO}.\text{Cl}$ .

Bei Darstellung dieser Verbindung sowie auch des Monochlor-acetylchlorids wurde vorteilhaft Benzol als Lösungsmittel benutzt. Die Trichlor-essigsäure reagiert sehr schwer mit Thionylchlorid. Es wurden 28 g Säure, 90 g Thionylchlorid und 50 g Benzol etwa 20 Stdn. erhitzt. Ausb. etwa 60% d. Th.

Sdp.<sub>754</sub> 117.9° (konst.).  $d_4^{20}$  1.6202.  $n_D^{20}$  1.46667,  $n_D^{20}$  1.46949,  $n_D^{20}$  1.47636.  $M_\alpha$  31.12 (30.75),  $M_D$  31.28 (30.92),  $M_\beta$  31.67 (31.30),  $M_\beta - M_\alpha$  0.55 (0.54).

#### *d, l*- $\alpha$ -Chlor-propionylchlorid, $\text{CH}_3.\text{CHCl}.\text{CO}.\text{Cl}$ .

50 g Säure und 120 g Thionylchlorid wurden 4 Stdn. erhitzt und fraktioniert.

Sdp.<sub>760</sub> 110.7—111.2°.  $d_4^{20}$  1.2851.  $n_D^{20}$  1.43715,  $n_D^{20}$  1.43965,  $n_D^{20}$  1.44602.  $M_\alpha$  25.89 (25.66),  $M_D$  26.02 (25.80),  $M_\beta$  26.34 (26.11),  $M_\beta - M_\alpha$  0.45 (0.44).

<sup>21)</sup> Die Darstellungsmethoden sowie die Analysen und physikalisch-chemischen Größen der Säurehalogenide sind in der Dissertation des Verf. näher angeführt. Hier wird nur über solche Verbindungen berichtet, die bisher nicht hergestellt oder nur unvollständig untersucht sind.

<sup>22)</sup> Die Säure wurde mittels der Malonester-Synthese dargestellt.

<sup>23)</sup> vergl. Helferich u. Schaefer, Organ. Synthesen **9**, 32 [1929].

$\alpha, \alpha$ -Dichlor-propionylchlorid,  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CO}\cdot\text{Cl}$ .

13.5 g Säure<sup>24)</sup> und 22.5 g Thionylchlorid wurden 10 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde unter gewöhnlichem Druck, der Rückstand im Vak. destilliert. Zum Schluß wurde unter Atmosphärendruck rektifiziert.

Sdp.<sub>753</sub> 117.4—117.8°.  $d_4^{20}$  1.4062.  $n_D^{20}$  1.44974,  $n_D^{30}$  1.45240,  $n_D^{40}$  1.45902.  $M_\alpha$  30.83 (30.50),  $M_D$  30.98 (30.67),  $M_\beta$  31.38 (31.04),  $M_\beta - M_\alpha$  0.55 (0.52).

 $d, l$ - $\alpha, \beta$ -Dichlor-propionylchlorid,  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$ .

24.5 g Säure<sup>25)</sup> und 75 g Thionylchlorid wurden auf dem Wasserbade etwa 18 Stdn. erhitzt und im Vak. destilliert.

Sdp.<sub>1043</sub> 43—44°.  $d_4^{20}$  1.4757.  $n_D^{20}$  1.47374,  $n_D^{30}$  1.47640,  $n_D^{40}$  1.48341.  $M_\alpha$  30.72 (30.50),  $M_D$  30.87 (30.67),  $M_\beta$  31.26 (31.04),  $M_\beta - M_\alpha$  0.54 (0.52).

 $\beta, \beta$ -Dichlor-propionylchlorid,  $\text{CHCl}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$ .

20 g Säure<sup>26)</sup> und 34 g Thionylchlorid wurden bei 75—80° vorsichtig erwärmt, bis die Chlorwasserstoff-Entwicklung beendet war, was etwa 3—4 Stdn. erforderte. Das Reaktionsgemisch wurde im Vak. destilliert.

Sdp.<sub>1043</sub> 43—44°.  $d_4^{20}$  1.4557.  $n_D^{20}$  1.47091,  $n_D^{30}$  1.47378,  $n_D^{40}$  1.48090.  $M_\alpha$  30.98 (30.50),  $M_D$  31.15 (30.67),  $M_\beta$  31.55 (31.04),  $M_\beta - M_\alpha$  0.57 (0.52).

 $\gamma$ -Chlor-butyrylchlorid,  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot[\text{CH}_2]_2\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$ .

Anfangs wurde die Säure<sup>27)</sup> mit Thionylchlorid bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde gelinde etwa 1 Stde. erwärmt und im Vak. destilliert.

Sdp.<sub>1255</sub> 55—56°.  $d_4^{20}$  1.2581.  $n_D^{20}$  1.45899,  $n_D^{30}$  1.46164,  $n_D^{40}$  1.46817.  $M_\alpha$  30.63 (30.26),  $M_D$  30.78 (30.42),  $M_\beta$  31.16 (30.78),  $M_\beta - M_\alpha$  0.53 (0.51).

Methoxy-acetylchlorid,  $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$ .

Diese Verbindung wurde erhalten durch gelindes Erhitzen von Methoxy-essigsäure<sup>28)</sup> mit der theoretischen Menge Thionylchlorid auf dem Wasserbade und gleichzeitiges Leiten von trockenem Wasserstoff durch das Reaktionsgemisch. Nach beendeter Reaktion wurde 2-mal im Vak. destilliert. Ausb. etwa 45 % d. Th.

Sdp.<sub>6950</sub> 50—51°.  $d_4^{20}$  1.1871.  $n_D^{20}$  1.41703,  $n_D^{30}$  1.41945,  $n_D^{40}$  1.42546.  $M_\alpha$  22.98 (22.46),  $M_D$  23.10 (22.58),  $M_\beta$  23.39 (22.83),  $M_\beta - M_\alpha$  0.41 (0.37).

Äthoxy-acetylchlorid,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$ .

Wurde analog, wie die vorige Verbindung, dargestellt<sup>29)</sup>.

Sdp.<sub>3749</sub> 49—50°.  $d_4^{20}$  1.1170.  $n_D^{20}$  1.41805,  $n_D^{30}$  1.42039,  $n_D^{40}$  1.42639.  $M_\alpha$  27.64 (27.06),  $M_D$  27.78 (27.19),  $M_\beta$  28.12 (27.50),  $M_\beta - M_\alpha$  0.48 (0.44).

<sup>24)</sup> nach v. Braun, Jostes u. Münch, A. **453**, 134 [1927], dargestellt.

<sup>25)</sup> Wurde durch Oxydation mit Salpetersäure aus  $\beta, \gamma$ -Dichlor-propylalkohol hergestellt. Dieser wurde durch Einleiten von trockenem Chlorgas in Allylalkohol erhalten. s. King u. Pyman, Journ. chem. Soc. London **105**, 1257 [1914].

<sup>26)</sup> nach Otto, A. **239**, 264ff. [1887], dargestellt.

<sup>27)</sup> aus  $\gamma$ -Chlor-butyronitril durch die Einwirkung von konz. Salzsäure erhalten. s. Organ. Syntheses **8**, 52 [1928] u. Cloves, A. **319**, 361—362 [1901].

<sup>28)</sup> nach Palomaa, Dissertat. [Helsinki 1908], S. 110, erhalten.

<sup>29)</sup> Die Säure wurde nach Sommelet, Bull. Soc. chim. France [4] **1**, 366 [1907], dargestellt.

*n*-Propoxy-acetylchlorid,  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ .

Die Verbindung wurde analog, wie die vorigen, dargestellt<sup>30)</sup>.

Sdp.<sub>12.5</sub> 44—45°.  $d_4^{20}$  1.0739.  $n_D^{20}$  1.42161,  $n_D^{20}$  1.42393,  $n_D^{20}$  1.42980.  $M_a$  32.29 (31.66),  $M_D$  32.44 (31.81),  $M_\beta$  32.83 (32.16),  $M_\beta - M_a$  0.54 (0.51).

 $\beta$ -Methoxy-propionylchlorid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ .

Durch ein Reaktionsgemisch von 15.6 g (0.15 Mol)  $\beta$ -Methoxy-propionsäure<sup>30)</sup> und 35.7 g (0.3 Mol) Thionylchlorid wurde trockner Wasserstoff geleitet, wobei infolge des Entweichens von Chlorwasserstoff eine merkbare Abkühlung stattfand. Sobald das Gemisch wieder Zimmertemperatur erreicht hatte und eine Entwicklung von Chlorwasserstoff nicht mehr wahrgenommen werden konnte, wurde der Wasserstoffstrom unterbrochen und das Produkt 2-mal im Vak. destilliert. Ausb. etwa 60% d. Th.

Sdp.<sub>3</sub> 27—27.5°.  $d_4^{20}$  1.1272.  $n_D^{20}$  1.42151,  $n_D^{20}$  1.42374,  $n_D^{20}$  1.42973,  $n_D^{20}$  1.43460.  $M_a$  27.59 (27.06),  $M_D$  27.72 (27.19),  $M_\beta$  28.06 (27.50),  $M_\gamma$  28.34 (27.75),  $M_\beta - M_a$  0.47 (0.44),  $M_\gamma - M_a$  0.75 (0.69).

 $\beta$ -Äthoxy-propionylchlorid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ .

Wurde analog, wie die vorige Verbindung, dargestellt<sup>30)</sup>.

Sdp.<sub>2</sub> 28—28.5°.  $d_4^{20}$  1.0737.  $n_D^{20}$  1.42144,  $n_D^{20}$  1.42377,  $n_D^{20}$  1.42951.  $M_a$  32.28 (31.66),  $M_D$  32.43 (31.81),  $M_\beta$  32.82 (32.16),  $M_\beta - M_a$  0.55 (0.51).

 $\gamma$ -Methoxy-butyrylchlorid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ .

Wurde analog, wie die vorigen Verbindungen, dargestellt<sup>31)</sup>. Ausb. etwa 30% d. Th. Neben dem Hauptprodukt wurde ziemlich viel eines höher siedenden Nebenproduktes erhalten. Wenn das Reaktionsgemisch während der Darstellung, sei es auch nur gelinde, erwärmt wurde, bildete sich so viel Nebenprodukt, daß das Säurechlorid nicht mehr durch Destillation rein erhalten werden konnte.

Sdp.<sub>7.46</sub> 46—47°.  $d_4^{20}$  1.0879.  $n_D^{20}$  1.42758,  $n_D^{20}$  1.42994,  $n_D^{20}$  1.43592.  $M_a$  32.26 (31.66),  $M_D$  32.41 (31.81),  $M_\beta$  32.81 (32.16),  $M_\beta - M_a$  0.55 (0.51).

 $\gamma$ -Äthoxy-butyrylchlorid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ .

Bei der Darstellung dieser Verbindung muß man dieselben Umstände, wie bei der vorigen, berücksichtigen<sup>31)</sup>. Das Chlorid siedete bei 35°/10 mm, was im Vergleich mit den Siedepunkten der übrigen Äthersäurechloride zu niedrig erscheint, aber die Verschiedenheit kann darauf zurückgeführt werden, daß diese Verbindung langsamer als die übrigen destilliert wurde.

$d_4^{20}$  1.0468.  $n_D^{20}$  1.42663,  $n_D^{20}$  1.42900,  $n_D^{20}$  1.43485.  $M_a$  36.89 (36.26),  $M_D$  37.07 (36.43),  $M_\beta$  37.51 (36.83),  $M_\beta - M_a$  0.62 (0.58).

 $\delta$ -Methoxy-valerylchlorid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ .

Analog, wie die vorigen, dargestellt<sup>31)</sup>.

Sdp.<sub>3</sub> 51—51.5°.  $d_4^{20}$  1.0623.  $n_D^{20}$  1.43278,  $n_D^{20}$  1.43517,  $n_D^{20}$  1.44108,  $n_D^{20}$  1.44590.  $M_a$  36.82 (36.26),  $M_D$  36.99 (36.43),  $M_\beta$  37.43 (36.83),  $M_\gamma$  37.78 (37.17),  $M_\beta - M_a$  0.61 (0.58),  $M_\gamma - M_a$  0.96 (0.92).

<sup>30)</sup> Die Säure war ein Präparat von Prof. M. H. Palomaa.

<sup>31)</sup> Die Säure wurde durch Malonester-Synthese dargestellt; s. Palomaa u. Kennetti, B. **64**, 797 [1931].

$\delta$ -Äthoxy-valerylchlorid,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}[(\text{CH}_2)_4\text{CO}]\text{Cl}$ .

Analog, wie die vorigen, dargestellt<sup>31)</sup>.

Sdp.<sub>4</sub> 64—66°.  $d_4^{20}$  1.0285.  $n_D^{20}$  1.43164,  $n_D^{30}$  1.43400,  $n_B^{20}$  1.43985,  $n_Y^{20}$  1.44468.  $M_\alpha$  41.47 (40.85),  $M_D$  41.67 (41.05),  $M_\beta$  42.15 (41.50),  $M_\gamma$  42.56 (41.88),  $M_\beta - M_\alpha$  0.68 (0.65),  $M_\gamma - M_\alpha$  1.09 (1.03).

Das als Lösungsmittel benutzte Dioxan wurde durch Reinigung aus einem Präparat der I.-G. Farbenindustrie A.-G. erhalten. Es wurde nach Eigenberger<sup>32)</sup> zuerst mit 1-n. Salzsäure, dann mit festem Kaliumhydroxyd und Natrium behandelt. Von den Vorschriften Eigenbergers abweichend, wurde es schließlich mit Natrium gekocht, bis man keine Reaktion mehr wahrnehmen konnte; erst dann wurde über Natrium destilliert und fraktioniert.

Sdp.<sub>768</sub> 101.7—101.8°. Schmp. 11.7°<sup>33)</sup>.  $d_4^{20}$  1.0334.  $n_D^{20}$  1.41938,  $n_D^{30}$  1.42146,  $n_B^{20}$  1.42652,  $n_Y^{20}$  1.43082.  $M_\alpha$  21.54 (21.67),  $M_D$  21.63 (21.76),  $M_\beta$  21.86 (21.97),  $M_\gamma$  22.05 (22.16),  $M_\beta - M_\alpha$  0.32 (0.31),  $M_\gamma - M_\alpha$  0.51 (0.49).

Äthylchlorhydrin wurde aus einem Präparat der I.-G. Farbenindustrie A.-G. durch Destillation erhalten.

Sdp.<sub>740</sub> 127.9—128.1°.  $d_4^{20}$  1.2010.  $n_D^{20}$  1.43952,  $n_D^{30}$  1.44181,  $n_B^{20}$  1.44739,  $n_Y^{20}$  1.45201.  $M_\alpha$  17.65 (17.74),  $M_D$  17.73 (17.83),  $M_\beta$  17.92 (18.02),  $M_\gamma$  18.08 (18.18),  $M_\beta - M_\alpha$  0.27 (0.28),  $M_\gamma - M_\alpha$  0.43 (0.44).

Benzylalkohol wurde aus E. Mercks Präparat, „Benzylalkohol aus Toluol“ durch Destillation unter vermindertem Druck erhalten.

Sdp.<sub>15</sub> 98°.  $d_4^{20}$  1.0452.  $n_D^{20}$  1.53548,  $n_D^{30}$  1.54041,  $n_B^{20}$  1.55297,  $n_Y^{20}$  1.56348.  $M_\alpha$  32.21 (32.21),  $M_D$  32.46 (32.45),  $M_\beta$  33.08 (32.99),  $M_\gamma$  33.60 (33.46),  $M_\beta - M_\alpha$  0.87 (0.78),  $M_\gamma - M_\alpha$  1.39 (1.24).

Cyclohexanol wurde aus dem technischen Produkt von E. Merck erhalten. Er wurde mehrmals mit Kalilauge und Wasser im Scheidetrichter durchgeschüttelt, darauf erst unter gewöhnlichem Druck und schließlich im Vak. destilliert. Schmp. 19.4° bis 19.8°.

Methylalkohol und Aceton waren E. Mercks Präparate „pro Analyse“<sup>34)</sup>.

Die Geschwindigkeits-Bestimmungen erfolgten in enghalsigen Gefäßen mit sorgfältig eingeschliflenen Stöpseln. Die Konzentration des Säurehalogenids betrug bei den Versuchen in methylalkohol. Lösung etwa 0.20 Mol/l, bei anderen etwa 0.14 Mol/l. Die Analysenproben wurden aus der Reaktionslösung mit einer 2 ccm fassenden automatischen Pipette entnommen und in Eiswasser gegeben. Falls die Reaktion nicht zu rasch eintrat, wurde die Pipette noch mit Wasser gespült. Die Analysenmethode gründete sich darauf, daß die Säurehalogenide, ausgenommen die Chlor-kohlensäure-ester, im allgemeinen im Eiswasser sofort zersetzt werden, während der gebildete Ester unverändert bleibt. Nur bei den Versuchen mit  $\beta, \beta$ -Dichlor-propionylchlorid war es notwendig, die Probe vor

<sup>32)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **130**, 78 [1931].

<sup>33)</sup> Der Wert für den Schmelzpunkt ist bedeutend niedriger als der von Eigenberger mitgeteilte. Weil er jedoch mit den auf genauen Beobachtungen basierten Werten von vielen anderen Autoren übereinstimmt, so kann man ihn für zuverlässig halten. Vergl. z. B. Makowiecki, C. **1908** II, 1567; Anschütz u. Broecker, B. **59**, 2845 [1926]; Roth u. Meyer, Ztschr. Elektrochem. **39**, 35 [1933]; Kraus u. Fuoss, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 23 [1933]; Geddes, ebenda **55**, 4833 [1933]; Kraus u. Vinge, ebenda **56**, 513 [1934] u. Hovorka, Schaefer u. Dreisbach, ebenda **58**, 2264 [1936].

<sup>34)</sup> Der Wassergehalt dieses Methylalkohols schwankt nach den in unserem Laboratorium ausgeführten Bestimmungen von 0.2 bis 0.4%. Er hatte jedoch keine Einwirkung auf die Reaktions-Geschwindigkeit, was in einem besonderen Versuch festgestellt wurde.

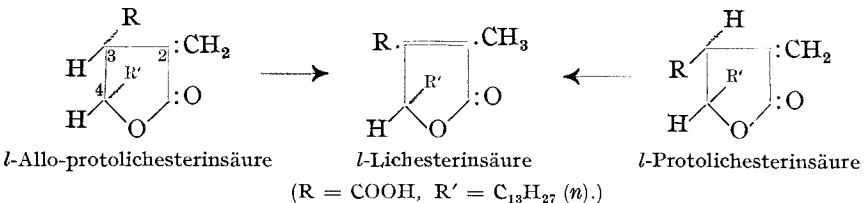
der Titration  $\frac{1}{2}$  Stde. in Eiswasser zur Zersetzung des Säurechlorids liegen zu lassen. Chlor-kohlensäure-ester sind in Eiswasser so beständig, daß der bei der Reaktion gebildete Chlorwasserstoff gut titriert werden kann. Am leichtesten von ihnen wurde der Chlor-kohlensäure- $[\beta\text{-chlor-äthyl}]$ -ester hydrolysiert. Bei den Versuchen mit Phosgen, den Chlor-kohlensäure-estern und den Chloriden der stärkeren Säuren wurde mit etwa 0.02-n. Ammoniak titriert, bei den übrigen Versuchen mit einer gleich starken Diäthylamin-Lösung. Im ersten Fall wurde Methylrot als Indicator gebraucht, im letzteren Azolithmin<sup>35)</sup> oder, was noch bessere Resultate zu geben schien, ein Misch-Indicator von Neutralrot und Methylenblau<sup>36)</sup>.

Die oben erwähnten mittleren Geschwindigkeits-Konstanten wurden in gewöhnlicher Weise berechnet; für  $k$  kam also die Differenz des Anfangs- und Endtiters zur Anwendung, zu der bei den Versuchen mit Chlor-kohlensäure-estern noch die oben erwähnte durch die Folgereaktion bedingte Korrektur hinzugefügt wurde.

**190. Yasuhiko Asahina und Masaiti Yasue: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXXIX. Mitteil.: Über die Bestandteile von Cetraria islandica (L.) Ach. (II. Mitteil.).**

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokio.]  
(Eingegangen am 14. April 1937.)

Vor einiger Zeit haben Asahina und Yanagita<sup>1)</sup> aus einem Exemplar von Cetraria islandica aus Hokkaido, welche von der europäischen Art morphologisch kaum verschieden ist, sich aber durch das Fehlen der Fumarprotocetrarsäure chemisch unterscheidet, neben *d*-Proto-lichesterinsäure eine stark linksdrehende, isomere Säure isoliert, die sich wie die *l*-Proto-lichesterinsäure zur *l*-Lichesterinsäure isomerisieren ließ. Da bei der Umlagerung die Konfiguration am 4-Kohlenstoffatom unberührt blieb, so hielten sie die neue Säure für das andere, theoretisch mögliche Isomere der *l*-Proto-lichesterinsäure und nannten sie *l*-Allo-protolichesterinsäure:



Als wir aber mehrere Exemplare der Cetraria islandica aus Hokkaido, die der eine von uns für botanische Zwecke in kleinen Portionen gesammelt hatte, gesondert extrahierten, erhielten wir bei einigen *d*-Proto-lichesterinsäure allein, aber bei anderen eine fast einheitliche, noch stärker linksdrehende, isomere Säure, die sich auch in die *l*-Lichesterinsäure überführen ließ. Im Gegensatz zur früheren, fein krystallinischen *l*-Allo-protolichesterinsäure

<sup>35)</sup> nach Förster, Ztschr. analyt. Chem. 28, 428 [1889], gereinigt.

<sup>36)</sup> s. Kolthoff, Die Maßanalyse II, 64 [Berlin 1931].

1) B. 69, 120 [1936].