

rektifiziert wird. Der Siedepunkt des reinen Kohlenwasserstoffs liegt bei 124°/0.3 mm. Ausb. 1 g.

5.367 mg Sbst.: 17.830 mg CO₂, 4.400 mg H₂O.

C₁₅H₁₈. Ber. C 90.86, H 9.14. Gef. C 90.64, H 9.17.

Die Dehydrierung des Kohlenwasserstoffs mit Palladium bei 240° liefert 1-Methyl-phenanthren, das nach Reinigung über das Pikrat (Schmp. 135—136°) bei 119° schmilzt. Gemischt mit reinem 1-Methyl-phenanthren vom Schmp. 119—120° (Pikrat, Schmp. 136°) tritt keine Schmelzpunkts-Depression auf.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung meiner Arbeiten.

134. Matti Herman Palomaa, Einar J. Salmi und Raymond Korte: Studien über ätherartige Verbindungen, XXIII. Mittel.*): Zur Verseifung der Trichloressigsäure-ester.

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

(Eingegangen am 20. März 1939.)

Von den Geschwindigkeits-Konstanten k der Esterverseifung in dem bekannten Zeitgesetz von R. Wegscheider¹⁾, $dx/dt = (k_w + k_s h + k_a i)(a - x)$, sind die für die Wasserverseifung k_w am wenigsten untersucht worden²⁾. Dementsprechend hat man die möglichen konstitutiven Faktoren usw. verhältnismäßig selten berührt³⁾.

Als Beitrag zur Kenntnis der Wasserverseifung haben wir eine Anzahl größtenteils neuer Ester der Trichloressigsäure dargestellt und die Konstanten in wäßriger (2 Ester) und in Wasser-Dioxan-Lösung (12 Ester) bei 2 oder 3 Temperaturen ermittelt. Wir konnten dabei die schon von S. C. J. Olivier und G. Berger⁴⁾ und von R. Skrabal⁵⁾ beobachtete geringe Neigung zur sauren Verseifung bzw. deren Ausbleiben bestätigen. Wir fanden, wie aus der Tafel I ersichtlich ist, keine bemerkbare saure Verseifung ($k_s = k_s h \sim 0$) in ziemlich stark saurer Lösung.

Die Geschwindigkeiten in dem ziemlich stark sauren und in dem neutralen Medium stimmen somit innerhalb der Fehlergrenzen überein.

*) XXII. Mittel.: Palomaa, Salmi u. Suoja, B. 72, 313 [1939].

¹⁾ Ztschr. physik. Chem. 41, 52 [1902].

²⁾ vergl. u. a. A. Skrabal u. Zahorka, Monatsh. Chem. 53—54, 562 [1929].

³⁾ Diesbezügl. Betrachtungen: a) „Spannungstheorie“, A. Skrabal u. Zahorka, l. c., Monatsh. Chem. 46, 559 [1925]; A. Skrabal, Ztschr. Elektrochem. 33, 322 [1927]. — b) Anpassung der „Theorie der induzierten abwechselnden Polaritäten“, Olivier u. Berger, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 861 [1927]; Olivier, Chem. Weekbl. 26, 523 [1929]. Dasselbst auch Literatur.

⁴⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 649 [1925]: Bei der Abnahme der Ionenstärke im Verhältnis 0.0953:0.0087 = 11 wurde die Hydrolysen-Geschwindigkeit im Verhältnis 2.09:1.69 = 1.24 verändert gefunden.

⁵⁾ Monatsh. Chem. 71, 308 [1938]: Die saure Verseifung dürfte sich erst in stark saurer Lösung (z. B. bei $c_{HCl} = 4$) geltend machen.

Tafel 1. Methylester der Trichloressigsäure.

Lösungsmittel: 0.1953-n. Salzsäure				Wasser		
k_{15}	k_{25}	k_{35}	k_{15}	k_{25}	k_{35}	
0.0282	0.0498	0.0801	0.0282	0.0462	0.0785	
0.0274	0.0560	0.0820	0.0246	0.0467	0.0782	
0.0286	0.0477	0.0792	0.0260	0.0482	0.0783	
				0.0498		
Im Mittel: 0.0281	0.0478	0.0792	0.0263	0.0477	0.0783	
$k_{25}:k_{15} = 1.70$	$k_{35}:k_{25} = 1.66$		$k_{25}:k_{15} = 1.82$	$k_{35}:k_{25} = 1.64$		

Wegen der Schwerlöslichkeit der Trichloressigsäure-ester in Wasser wurde die Mehrzahl der Messungen in einer Wasser-Dioxan-Lösung, die durch Mischen gleicher Volumina bei 15° bereitet war, ausgeführt. Um den relativen Einfluß dieses Lösungsmittels und des reinen Wassers auf verschiedene Ester zu ermitteln, bestimmten wir die k_s -Werte für den Methylester und den im Wasser ziemlich leicht löslichen Ester des „Methylglykols“ (des Monomethyläthers des Äthylenglykols), $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, bei 25° und 35° in den beiden Medien.

Tafel 2.

Methylester.	k_{25}	k_{35}	$k_{35}:k_{25}$
Wäßrige Lösung	0.0477	0.0783	1.64
50-vol.-proz. Wasser-Dioxan-Lösung ...	0.00160	0.00265	1.65
Verhältnis...	29.8	29.6	
„Methylglykol“-ester.			
Wäßrige Lösung	0.0326	0.0573	1.78
50-vol.-proz. Wasser-Dioxan-Lösung ...	0.000916	0.00160	1.75
Verhältnis...	34.5	35.8	

Beim Sinken des Wassergehalts um die Hälfte wird demgemäß die Hydrolyse (Wasserverseifung) nicht etwa im Verhältnis 2:1, sondern im Verhältnis von etwa 30:1 langsamer. Das Dioxan übt folglich, worauf schon Buthmann⁶⁾ aufmerksam gemacht hat, eine starke reaktionsverzögernde Wirkung aus. Vergleichshalber sei erwähnt, daß aus den Daten von Orton und Jones⁷⁾ in dem analogen Falle der Hydrolyse des Essigsäure-anhydrids in wäßriger Lösung und in 50-proz. Wasser-Aceton-Lösung sich das Verhältnis 12.3:1 berechnet.

Es ist aber bemerkenswert, daß der Einfluß des Dioxans auf die saure Verseifung ($c_{\text{HCl}} = 0.14 - 0.19$) der Methyl- und Äthylester der Propionsäure und der *n*-Buttersäure ein ganz anderer ist, wie aus Tafel 3 hervorgeht⁸⁾.

Während beim Übergang von wäßriger Lösung ($c_{\text{H}_2\text{O}} = 55.2 - 55.0$) zu 50-vol.-proz. Wasser-Dioxan-Lösung ($c_{\text{H}_2\text{O}} \sim 28$) die Verseifungs-(Hydrolysen-)Geschwindigkeit des Trichloressigsäure-methylesters im Verhältnis etwa

⁶⁾ Ztschr. physik. Chem. (B) **23**, 100 [1933].

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **101**, 1709 [1912].

⁸⁾ Die Bestimmungen wurden mit großer Sorgfalt von Stud. Chem. Eero Koskinen in unserem Laboratorium ausgeführt. Dieser junge begabte Mitarbeiter hat als Flieger einen jähen Tod gefunden.

30 (k_w) bzw. $30/2 = 15$ (k_w/c_{H_2O}) abfällt (Tafel 2), wird die Verseifungs-Geschwindigkeit der Propionsäure- und *n*-Buttersäure-ester in entsprechendem Falle eher erhöht (Tafel 3).

Tafel 3.

c_{H_2O}	Propionsäure-				<i>n</i> -Buttersäure-			
	methylester		äthylester		methylester		äthylester	
	k_s	k_s/c_{H_2O}	k_s	k_s/c_{H_2O}	k_s	k_s/c_{H_2O}	k_s	k_s/c_{H_2O}
Temperatur 25°								
55.2	758	13.7	761	13.8	440	7.95	441	8.01
49.4	759	15.4	750	15.2	441	8.93	438	8.87
44.6	735	16.5	718	16.1	423	9.48	415	9.30
37.4	661	17.7	613	16.4	366	9.79	335	8.96
28.4	514	18.1	462	16.3	287	10.1	244	8.59
Temperatur 35°								
55.0	1880	34.2	1820	33.1	1081	19.6	1097	19.9
49.2	1870	38.0	1800	36.6	1080	22.1	1074	21.8
44.5	1780	40.0	1670	37.5	1014	22.8	960	21.6
37.3	1560	41.8	1450	38.9	865	23.2	808	21.7
28.3	1260	44.5	1104	39.0	657	23.2	543	19.2

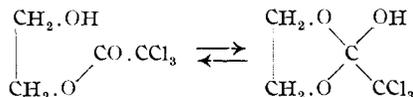
$c_{HCl} = 0.14-0.19$. c_{H_2O} = Mole Wasser in wäßriger bzw. in Wasser-Dioxan-Lösung. — Die Geschwindigkeits-Konstanten der sauren Verseifung k_s und k_s/c_{H_2O} sind auf $c_{HCl} = 1$ reduziert und mit 10^6 multipliziert angegeben. Zeiteinheit 1 Min.

Dieser auffallende Unterschied in der Wirkung des Mediums Wasser-Dioxan auf die unkatalysierte Wasserverseifung und auf die katalysierte saure Verseifung ist wahrscheinlich ein allgemeiner⁹⁾ und in diesem Falle ein wichtiges Kriterium für das Auftreten der einen oder der anderen Verseifungsart oder beider zusammen. Diesbezügliche Untersuchungen sind in Vorbereitung.

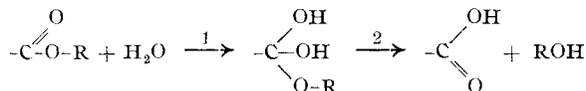
Von theoretischem Gesichtspunkt aus ist zu bemerken, daß Chloral und ähnliche Körper zu Anlagerungsreaktionen und zu Cyclisierungen neigen¹⁰⁾.

⁹⁾ vergl. auch Leimu, Dissertat., Turku 1935, S. 47—48, 118—119; B. 70, 1040 [1937].

¹⁰⁾ Es sei die Ring-Ketten-Tautomerie erwähnt, die bei den Estern mehrwertiger Alkohole mit Trichloressigsäure vorkommt, s. Meerwein u. Sönke, C. 1933 II, 1007;



Olivier u. Berger^{9b)} geben für die Wasserverseifung zwei Teilreaktionen an:



Von diesen soll die Additionsreaktion (1) die langsamere, also die geschwindigkeitsbestimmende sein.

Die Reaktion soll um so leichter verlaufen, je mehr die negativen Substituenten die Sauerstoffatome des Carboxyls induzieren. Ferner sei auf die Untersuchungen von Herold, Ztschr. Elektrochem. 39, 569 [1933], und von Buthmann⁹⁾ über Hydrat und Acetal-Bildung, von Arndt und Eistert, B. 68, 196 [1935], sowie auf B. Eistert „Tautomerie und Mesomerie“, Stuttgart 1938, Abschnitt c), Die Carbonylgruppe S. 111 ff., hingewiesen.

Die Wasserverseifungs-Geschwindigkeit k_w verschiedener Ester $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{R}$ in 50-vol.-proz. Wasser-Dioxan-Lösung geht aus Tafel 4 hervor.

Tafel 4.

R	$k_w \cdot 10^5$ bei 25°	$k_w \cdot 10^5$ bei 35°	$k_{35} \cdot k_{25}$
I. $-\text{CH}_3$	160	265	1.66
II. $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	33.3	53.3	1.60
III. $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	20.9	35.3	1.69
IV. $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	21.0	35.5	1.74
V. $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	5.03	10.8	2.11
VI. $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	110	198	1.80
VII. $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	91.6	160	1.75
VIII. $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	42.0	68	1.62
IX. $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	29.1	48	1.66
X. $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$	265	456	1.72
XI. $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$	261	460	1.76
XII. $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$	63.6	110	1.73

Als durchschnittlicher Temperaturkoeffizient pro 10° ergibt sich sowohl in wäßriger (Tafel 1 und 2) als in Wasser-Dioxan-Lösung (Tafel 2 und 3) der Wert 1.7, also übereinstimmend mit dem Wert (1.8), der von Verkade¹¹⁾ bei der unkatalysierten Hydratisierung von Carbonsäure-anhydriden und auch annähernd bei der alkalischen Verseifung der Ester gefunden worden ist. Für die saure Verseifung der Ester wurden dagegen zwei verschiedene Koeffizienten, nämlich 2.3—2.4 (Ester- oder esterartige Verseifung) und etwa 4 (Ätherverseifung, ätherartige Verseifung)¹²⁾.

Eine weitere Übereinstimmung zwischen der Wasserverseifung und der alkalischen Verseifung im Vergleich zu der sauren Verseifung ist aus den Zahlen der Tafel 5 zu ersehen. In dieser sind die Geschwindigkeits-Konstanten k_w' der Wasserverseifung der Trichloressigsäure-ester und k_a' und k_s' der alkalischen bzw. sauren Verseifung der Essigsäure-ester, bei 25° angegeben, bezogen auf den für die entsprechenden Konstanten des Äthylesters angenommenen Wert 100. Die Werte der beiden letztgenannten Größen sind der Arbeit von Olsson¹³⁾ entnommen.

Tafel 5.

R	k_w'	k_a'	k_s'
I. $-\text{CH}_3$	480	155	100
II. $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	100	100	100
III. $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	63	83	103
IV. $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	63	77	100
V. $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	15	25	55
VI. $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	330	266	74
VII. $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	275	230	73
VIII. $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	126	130	87

¹¹⁾ C. 1916 I, 142; „Hydratatie van organiese zuuranhydriden, Dissertat. Delft 1915; vergl. u. a. S. 18 ($k_{t+10}/k_t = 1.75$); Vles, „Bepaling van de hydrolysesnelheid van zuuranhydriden met behulp van de anilinewatermethode“, Dissertat. Leiden 1932, S. 68, gibt etwas größere Werte (1.92—2.05) an.

¹²⁾ s. u. a. Palomaa, Salmi u. Suoja, B. 72, 313 [1939].

¹³⁾ „Die Abhängigkeit der Hydrolysesgeschwindigkeit der Ester von der Konstitution“, Dissertat. Lund 1927, S. 86.

Die Symbasie zwischen Wasserverseifung und alkalischer Verseifung ist auch hier unverkennbar¹⁴⁾. Der Übergang $-\text{CH}_3 \rightarrow -\text{CH}_2.\text{CH}_3$ hat in beiden Fällen eine große Herabsetzung der Geschwindigkeit zur Folge, die bei saurer Verseifung ausbleibt. Bei ätherartiger Verseifung ist eine große Erhöhung zu beobachten.

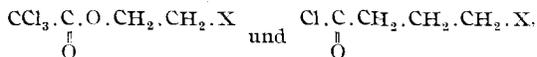
Olivier und Berger^{3b)} haben darauf aufmerksam gemacht, daß die Hydrolyse und Alkoholyse der (aromatischen) Säurechloride und die Wasserverseifung der Ester starker Säuren analoge Erscheinungen sind. Auf Grund der Bestimmungen von Leimu¹⁵⁾ über die Alkoholyse-Geschwindigkeit aliphatischer Säurechloride kann man diese mit der Geschwindigkeit der ebenfalls unkatalytisch verlaufenden Verseifung der Trichloressigsäureester vergleichen (Tafel 6).

Tafel 6.

R	Ester $\text{CCl}_3.\text{CO}_2\text{R}$		Säurechloride $\text{Cl}.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{R}$	
	k_w	k'_w	$k_{\text{Alkoholyse}}$	$k'_{\text{Alkoholyse}}$
$-\text{CH}_2.\text{CH}_3$	33.3	100	970	100
$-\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{O}.\text{CH}_3$	91.6	275	2190	226
$-\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_3$	20.9	63	960	99
$-\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{O}.\text{CH}_3$	42.0	126	1250	129
$-\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{Cl}$	265	793	650	67

Die k -Größen bedeuten die bei 25° bestimmten Geschwindigkeits-Konstanten mit 10^5 multipliziert. Die k' -Größen sind der Übersichtlichkeit wegen aus diesen, bezogen auf $k' = 100$ für $\text{R} = -\text{CH}_2.\text{CH}_3$, berechnet.

Mit Ausnahme des Falles $\text{R} = -\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{Cl}$, welcher große Differenzen in den k' -Werten zeigt, ist die Symbasie zwischen der Wasserverseifung der Trichloressigsäure-ester in Wasser-Dioxan-Lösung und der Alkoholyse der aliphatischen Säurechloride in Dioxan-Lösung eine bemerkenswert weitgehende. Man vergleiche u. a. die Abstandswirkungen nach den beiden Formeln



wo X das Äthersauerstoffatom bedeutet.

Was die „Theorie der induzierten abwechselnden (alternierenden) Polaritäten“ als Erklärung für die Reaktions-Geschwindigkeit, bei Annahme einer Addition an eine Doppelbindung bei der Reaktion (s. die Fußnoten 3 und 10), betrifft, so zeigen die Bestimmungen von Juvala¹⁶⁾ in unserem Laboratorium über die Geschwindigkeit der Bromaddition k_{Br} , in der Verbindungsreihe $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{(CH}_2)_n.\text{Br}$, daß die „Abwechslung“ kein allgemeines Prinzip sein kann:

	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
$k_{\text{Br}_2} \cdot 10^3$	0.387	6.69	132	2190

¹⁴⁾ vergl. R. Skrabal, Monatsh. Chem. **71**, 308 [1938].

¹⁵⁾ Dissertat., Turku 1935; B. **70**, 1040 [1937].

¹⁶⁾ Dissertat., Turku 1929; B. **63**, 2006 [1930].

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Eero Koskinen † und Tauno Suonpää.)

Die Bestimmung der Verseifungs-Geschwindigkeit der Trichloressigsäure-ester ist nach A. Skrabal und Rückert¹⁷⁾ wegen der geringen Löslichkeit im Wasser erschwert. Schwierigkeiten bereitet weiter die während der Titrierung fortschreitende Wasserverseifung und rasche alkalische Verseifung. Olivier und Berger¹⁸⁾ haben die Geschwindigkeit für den Methyl-ester in 50-proz. Wasser-Aceton-Lösung bei 30° ermittelt. R. Skrabal¹⁹⁾ hat für denselben Ester durch Anpassung der Methode von Wagner²⁰⁾ die Geschwindigkeit der Wasserverseifung und der alkalischen Verseifung in 10-proz. Wasser-Methanol-Lösung bei 25° gemessen und findet $k_w = 0.055$ und $k_a = 7.9 \cdot 10^5$. Wir arbeiteten teils in wäßriger Lösung (Methylester und 2-Methoxy-äthanol-(1)-ester = „Methylglykolester“), größtenteils aber in 50-vol.-proz. Wasser-Dioxan-Lösung bei 25° und 35°. Die Titrierung geschah in der früher angegebenen Weise, doch unter Anwendung von wäßrigem Ammoniak als Titrierflüssigkeit und Methylrot als Indicator. Durch besondere Versuche wurde die Zunahme der Acidität infolge der Zersetzung der Trichloressigsäure in Wasser binnen längerer Zeit verfolgt.

Tafel 7.

Temperatur 25°		Temperatur 35°	
0.6371 g Trichloressigsäure in 50 ccm Wasser. Je 2 ccm der Lösung verbrauchten nach t Min. a ccm Ammoniak-Lösung.		0.6115 g Trichloressigsäure in 50 ccm Wasser.	
t	a	t	a
0	7.61	0	7.31
3840	7.57	3820	7.20
11420	7.54	11400	7.09
21010	7.50	20980	6.90

Bei schnell verlaufenden Reaktionen kann folglich diese Nebenreaktion vernachlässigt werden. Die genügende Beständigkeit der Trichloressigsäure in Wasser-Aceton-Lösung wurde schon von Olivier und Berger²¹⁾ festgestellt.

In Wasser-Dioxan-Lösung ist nach den vorgenommenen Bestimmungen die Zersetzungs-Reaktion eine Reaktion erster Ordnung. Bei langsameren Verseifungs-Reaktionen (Verbindungen II, III, IV, V, VIII und IX, Tafel 4) mußte dies berücksichtigt und die Konstanten nach der bekannten Formel $k + k' = (1/t) \ln \{ a[a - x - (k'/k) \cdot x] \}$ berechnet werden. Darin bedeutet k' die Konstante für die Zersetzung der Säure. Es wurde gefunden bei 25° $k' = 0.0000165$ und bei 35° $k' = 0.000090$. Der annähernd richtige k -Wert ergab sich aus den ersten Beobachtungen.

¹⁷⁾ Monatsh. Chem. **50**, 369 [1928].¹⁸⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **41**, 642 [1922].¹⁹⁾ Monatsh. Chem. **71**, 307 [1938]. ²⁰⁾ B. **62**, 2873 [1929].²¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 647 [1925].

Da die Verseifungs-Geschwindigkeit, mit Ausnahme der des Isopropyl-esters, erheblich größer ist als die Zersetzungs-Geschwindigkeit der Säure und der Ausdruck $(k'/k) \cdot x$ deshalb bedeutend kleiner als x , braucht der k -Wert in dem logarithmischen Glied der Gleichung nicht besonders genau zu sein. Der Wert von a wurde in allen Fällen aus der gelösten Menge des Esters berechnet. Die erhaltenen Konstanten waren im allgemeinen gut, was dafür spricht, daß die a -Werte richtig und die Ester somit genügend rein waren.

Von den zahlreichen Bestimmungen seien einige als Beispiele wiedergegeben:

Tafel 8.

$\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$, 0.1680 g in 50 ccm
Wasser. — k_w bei 25°

t_{Min}	$a-x$	$k_w \cdot 10^4$
0	0.92	
5	0.73	463
10	0.58	461
15	0.47	448
21	0.35	460
28	0.23	495
37	0.17	456

i. M. 464

Tafel 9.

$\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, 0.4914 g
in 50 ccm Wasser-Dioxan-Lösung
(Vol. 1:1). — k_w bei 35°. — a durch
Verseif. mit NH_3 -Lsg.

t_{Min}	$a-x$	$k_w \cdot 10^5$
0	3.97	
130	3.06	200
160	2.86	205
205	2.63	201
260	2.37	198
330	2.04	202
400	1.81	196
490	1.56	191
620	1.24	188

i. M. 198

Tafel 10.

$\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 0.2788 g in
50 ccm Wasser-Dioxan-Lsg. (Vol.
1:1). — $k + k'$ bei 25°.

t_{Min}	$a-x$	$(k + k') \cdot 10^5$
0	2.65	
4220	2.11	7.39
7580	1.83	6.82
8960	1.72	6.80
10640	1.63	6.55
11870	1.54	6.74
13580	1.47	6.41
15860	1.40	6.02

i. M. 6.68

k' 1.65

$k_w = k$ 5.03

Tafel 11.

n -Buttersäure-methylester, wäbr.
Lsg. $\text{CHCl}_3 = 0.1804$. k_s bei 35°.

t_{Min}	$a-x$	$k_s \cdot 10^5$
0	22.92	
57	12.06	191
90	11.30	193
124.5	10.57	194
157	9.98	190
189	9.29	196
233	8.48	198
269	7.97	194
322	7.13	197
367	6.56	196
683	3.49	198
∞	36.37	i. M. 195

k_s/CHCl_3 1081

Der Methylester wurde in gewöhnlicher Weise, die übrigen vorteilhaft nach der Methode der azeotropen Destillation des Reaktionsgemisches²²⁾ dargestellt, wobei die Alkoholkomponente in geringem Überschuß (das Äthanol

²²⁾ Salmi, B. 71, 1803 [1938].

hiervon abweichend in zweifacher molekularer Menge), Benzol als Lösungsmittel und *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator in Anwendung kamen. Nachdem die Abscheidung des Wassers beendet war, wurde der gesuchte Ester nach 2-maliger Vak.-Destillation als wasserhelle Flüssigkeit mit engen Siedegrenzen erhalten. Die Ausgangsmaterialien waren reine käufliche Präparate, mit Ausnahme einiger früher synthetisierter Glykoläther²³⁾. Das Dioxan war nach Eigenberger²⁴⁾ gereinigt, Schmp. +11.7°.

Methylester der Trichloressigsäure (I): Sdp.₁₁ 46.5—47.0°. — d_4^{20} 1.4864. — n_D^{20} 1.45442, n_D^{20} 1.45717, n_D^{20} 1.46347. — M_a 32.35 (ber. 32.14), M_D 32.52 (32.31), M_β 32.90 (32.68). — Früher: $d_{10.2}^{19.2}$ 1.4892 (Beilsteins Hdb.).

Äthylester (II): Sdp.₁₃ 58.0—59.0°. — d_4^{20} 1.3823. — n_D^{20} 1.44769, n_D^{20} 1.45046, n_D^{20} 1.45641. — M_a = 37.06 (ber. 36.74), M_D 37.26 (36.93). M_β = 37.68 (37.35). Früher: d_4^{20} 1.3826, n_D^{20} 1.45068 (Brühl).

n-Propylester (III): Sdp.₅ 65.0—65.5. — d_4^{20} 1.3213. — n_D^{20} 1.44830, n_D^{20} 1.45070, n_D^{20} 1.45703. — M_a 41.64 (ber. 41.34), M_D 41.84 (41.54), M_β 42.35 (42.02). — Bereits dargestellt.

n-Butylester (IV): Sdp.₁₇ 102.0—103.0°. — d_4^{20} 1.2758. — n_D^{20} 1.45005, n_D^{20} 1.45218, n_D^{20} 1.45854. — M_a 46.23 (ber. 45.93), M_D 46.42 (46.16), M_β 46.98 (46.68). Bisher nicht dargestellt.

Isopropylester (V): Sdp.₁₆ 65.5—67.0. — d_4^{20} 1.3034. — n_D^{20} 1.44098, n_D^{20} 1.44355, n_D^{20} 1.44938. — M_a 41.63 (ber. 41.34), M_D 41.75 (41.45), M_β 42.32 (42.02). Bisher nicht dargestellt.

Monoester des Äthylenglykols, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (VI): Nach Meerwein und Sönke²⁵⁾ bereitet. Wurde nicht frei von Glykol erhalten, war aber brauchbar für die kinetischen Bestimmungen.

2-Methoxy-äthanol(1)-ester, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ (VII): Sdp.₁₇ 98.0° bis 99.5°. — d_4^{20} 1.3826. — n_D^{20} 1.45574, n_D^{20} 1.45843, n_D^{20} 1.46440. — M_a 43.52 (ber. 42.96), M_D 43.75 (43.19), M_β 44.24 (43.66). — Früher d_4^{20} 1.3866 (Meerwein und Sönke, I. c.).

3-Methoxy-propanol(1)-ester, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ (VIII): Sdp.₁₀ 104—104.5°. — d_4^{20} 1.3317. — n_D^{20} 1.45449, n_D^{20} 1.45696, n_D^{20} 1.46312. — M_a 47.92 (ber. 47.57), M_D 48.15 (47.81), M_β 48.71 (48.34). — Bisher nicht dargestellt.

4-Methoxy-butanol(1)-ester, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ (IX): Sdp.₆ 109.5—110.0°. — d_4^{20} 1.2811. — n_D^{20} 1.45557, n_D^{20} 1.45815, n_D^{20} 1.46419. — M_a 52.89 (ber. 52.17), M_D 53.15 (52.42), M_β 53.75 (53.01). Bisher nicht dargestellt.

2-Chlor-äthanol(1)-ester, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ (X): Sdp.₁₄ 99.5—100.0°. — d_4^{20} 1.5357. — n_D^{20} 1.47847, n_D^{20} 1.48133, n_D^{20} 1.48793. — M_a 41.09 (ber. 41.58), M_D 41.30 (41.79), M_β 41.78 (42.28). — Früher d^{15} 1.251 (Delacre).

2-Brom-äthanol(1)-ester, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ (XI): Sdp.₅ 97.0—97.7°. — d_4^{20} 1.7831. — n_D^{20} 1.49886, n_D^{20} 1.50192, n_D^{20} 1.50946. — M_a 44.50 (ber. 44.45), M_D 44.73 (44.69), M_β 45.30 (45.24). — Bisher nicht dargestellt.

3-Chlor-propanol(1)-ester, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ (XII): Sdp.₃ 97.0° bis 97.7°. — d_4^{20} 1.4587. — n_D^{20} 1.47717, n_D^{20} 1.47985, n_D^{20} 1.48671. — M_a 46.48 (ber. 46.18), M_D 46.70 (46.41), M_β 47.27 (46.95). — Bisher nicht dargestellt.

²³⁾ Palomaa u. Erikoski, B. 71, 574 [1938]; u. a.

²⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 130, 75 [1931].

²⁵⁾ C. 1933 II, 1007.