

peratur auf 218° steigert, das ist ungefähr der Schmelzpunkt des Lepidons, das aus der Chinolon- γ -essigsäure durch Kohlendioxydabspaltung entsteht. Die Konstanten stimmen mit den Angaben der Literatur überein, der Misch-Schmelzpunkt ergab keine Depression.

Acetondicarbonsäure-bis- α -naphthylamid aus II: 0.2 g II und 2 g α -Naphthylamin wurden auf einem Paraffinbad erwärmt. Bei etwa 70° war das Reaktionsgemisch geschmolzen, bei weiterem Erhitzen (max. Badtemp. 90°) trat CO₂-Entwicklung auf. Das Reaktionsprodukt bildete eine plastische Masse, die nach Zugabe von verd. Salzsäure erhärtete. Es wurde zunächst mit Wasser, dann mit ca. 80 ccm Alkohol gewaschen und der Rückstand aus Alkohol kristallisiert. Weiße verfilzte Nadeln vom Schmp. 193–194°. Ausb. 28% d. Theorie.

C₂₅H₂₀O₃N₂ (396.4) Ber. N 7.07 Gef. N 6.84

Aniliniumsalz von II: Zu einer Lösung von 0.1 g Anilin in 5 ccm absol. Äther wurde eine (filtrierte) Lösung von 0.14 g II in ca. 15 ccm absol. Äther gegeben. Das Anilinsalz fiel sofort in Form weißer Lanzetten aus; es wurde zur Entfernung von etwa anhaftendem Anilin mit Äther nachgewaschen. Schmp. 92–94° (Gelbfärbung). FeCl₃-Reaktion rot. Ausb. 75% d. Theorie.

C₁₂H₁₀O₅NCl (283.5) Ber. Cl 12.52 Gef. Cl 12.66, 12.92

107. Horst Böhme und Alexander Dörries: Zur Hydrolyse und Alkoholyse α -chlorierter Äther

[Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)]

(Eingegangen am 24. November 1955)

Die Geschwindigkeit der Solvolyse α -chlorierter Äther variiert über mehrere Zehnerpotenzen in Abhängigkeit von der Konstitution der untersuchten Verbindung. Unter günstigen Umständen kann die Zusammensetzung von Gemischen α -halogener Äther durch Bestimmung von Solvolysegeschwindigkeiten ermittelt werden.

Die Hydrolyse von Verbindungen mit sehr reaktionsfähigen Halogenatomen kann messend verfolgt werden, wenn man in Dioxan-Lösung arbeitet¹). Die Reaktion verläuft dann einerseits im homogenen System und andererseits wird durch Variation der Zusammensetzung des Dioxan-Wasser-Gemisches eine Anpassung an die Reaktionsfähigkeit der zu prüfenden Verbindung möglich, da die Hydrolysegeschwindigkeit im hohen Maße von der Dielektrizitätskonstanten und damit der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches abhängig ist²). Die Messung des im Verlauf der Hydrolyse gebildeten Halogenwasserstoffes erfolgt am besten durch Titration mit der Lösung eines tertiärenamins in Dioxan unter Verwendung von Dimethylamino-azobenzol als Indikator.

Mit Hilfe dieser Methode haben wir bei α -halogenierten Thioäthern bereits ausführlich untersucht, welche Beziehungen zwischen der Konstitution dieser Verbindungen und ihren um viele Zehnerpotenzen variierenden Hydrolysegeschwindigkeiten bestehen³). Bei den analogen Sauerstoffverbindungen fehlen bisher derartige vergleichende Untersuchungen. Wir hatten zunächst nur

¹) H. Böhme, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 248 [1941].

²) H. Böhme u. H. J. Henning, Z. Naturforsch. 1, 580 [1946]; H. Böhme u. W. Schürhoff, Chem. Ber. 84, 28 [1951].

³) H. Böhme, H. Fischer u. R. Frank, Liebigs Ann. Chem. 563, 54 [1949].

die Hydrolyse von Chlormethyläthyl-äther und Dichlormethyl-äther bestimmt¹⁾. Ausführlich hat sich weiter R. Leimu⁴⁾ mit der Alkoholyse von Chlormethyl-methyl-, -äthyl-, -propyl- und -isopropyl-äther befaßt. Chlormethyl-aryl-äther sind schließlich erst seit kurzem durch die Untersuchungen von H. J. Barber⁵⁾ leicht zugänglich geworden, der auch in einzelnen Fällen Solvolysen gemessen hat, ohne diese jedoch in Vergleich zu den aliphatischen Verbindungen zu setzen⁶⁾. Wir haben nun im Zusammenhang mit einer analytischen Fragestellung⁷⁾ unsere früheren Untersuchungen wieder aufgenommen und fanden, um ein besonders übersichtliches Beispiel herauszugreifen, für die Hydrolyse von vier verschiedenen Chlormethyl-alkyl- bzw. -aryl-äthern in 2-gew.-proz. Wasser-Dioxan-Lösung die in Tafel 1 aufgeführten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten I. Ordnung, die einen Bereich von vier Zehnerpotenzen umfassen. Ein ähnliches Verhalten beobachtet man auch bei der Alkoholyse, wie dies die zweite Spalte der gleichen Tafel am Beispiel 5-gew.-proz. Methanol-Dioxan-Gemische zeigt.

Tafel 1. Hydrolyse und Methanolyse α -chlorierter Äther bei 25°

	2-gew.-proz. Wasser-Dioxan	5-gew.-proz. Methanol-Dioxan
Chlormethyl-phenyl-äther	0.000035	0.000019
Chlormethyl-benzyl-äther	0.015	0.0060
Chlormethyl-methyl-äther	0.038	0.0073
Chlormethyl-äthyl-äther	0.14	0.022

In Analogie zu den Thioäthern³⁾ werden aber sehr viel schneller als die aufgeführten Verbindungen solche Äther gespalten, deren α -ständiges Halogenatom an einem sekundären Kohlenstoffatom gebunden ist wie α -Chloräthyl- oder α -Chlorbenzyl-alkyl-äther. Hier kann die Solvolyse nur bei extrem niedrigen Wasser- bzw. Alkoholgehalten gemessen werden und verläuft dann nicht nach der I. Ordnung bzw. führt zu einem Gleichgewicht. Auch durch Verwendung anderer Alkohole, wie Isopropylalkohol, β -Chloräthylalkohol, Benzylalkohol oder *tert.*-Butanol wurde die Solvolyse nicht so verlangsamt, daß höhere Alkoholkonzentrationen zur Anwendung kommen konnten.

Dieses sehr unterschiedliche Verhalten ermöglicht auf einfache Weise die Analyse von Gemischen der beiden Verbindungstypen, wie dies am Beispiel des Isomerenpaares Chlormethyl-äthyl-äther und α -Chloräthyl-methyl-äther gezeigt werden soll. Mißt man die Alkoholysegeschwindigkeit verschieden zu-

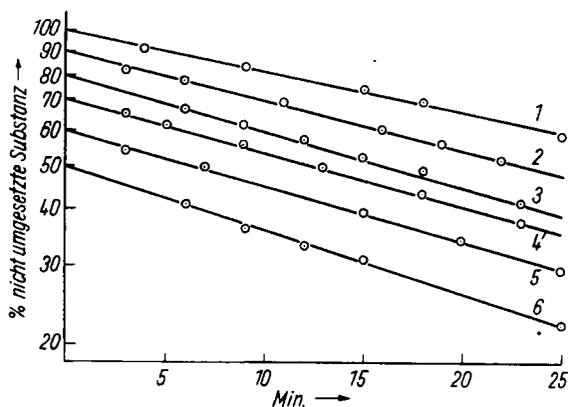
⁴⁾ Suomen Kemistilehti **16 B**, 9 [1943]; C. **1944** I, 6; sowie R. Leimu u. P. Salomaa, Acta chem. scand. **1**, 353 [1947].

⁵⁾ H. J. Barber, R. F. Fuller, M. B. Green u. H. T. Zwartouw, J. appl. Chem. **3**, 266 [1953].

⁶⁾ Daß α -Chloralkyl-aryl-äther langsamer hydrolysiert werden als die analogen Alkyl-äther wurde qualitativ beobachtet von M. F. Schosstakowski u. A. W. Bogdanowa, J. allg. Chem. **20** (82), 1326 [1950]; C. **1951** I, 313, sowie L. Summers u. W. D. Kelsch, Proc. N. Dakota Acad. Sci. **6**, 55 [1952]; C. A. **47**, 8678 [1953].

⁷⁾ Vergl. H. Böhme u. A. Dörries, Chem. Ber. **89**, 723 [1956], folgende Mitteilung.

sammengesetzter Gemische in 5-gew.-proz. Methanol-Dioxan-Lösung und zeichnet die gefundenen Werte auf einfach-logarithmisches Papier, so erhält



Abbild. 1. Solvolyse in 5-gew.-proz. Methanol-Dioxan ($t = 25^\circ$). 0.1 mol. Lösungen von

- | | | | |
|-----|---|--|--|
| (1) | Chlormethyl-äthyl-äther | | |
| (2) | 90% Chlormethyl-äthyl-äther und 10% α -Chloräthyl-methyl-äther | | |
| (3) | 80% Chlormethyl-äthyl-äther und 20% α -Chloräthyl-methyl-äther | | |
| (4) | 70% Chlormethyl-äthyl-äther und 30% α -Chloräthyl-methyl-äther | | |
| (5) | 60% Chlormethyl-äthyl-äther und 40% α -Chloräthyl-methyl-äther | | |
| (6) | 50% Chlormethyl-äthyl-äther und 50% α -Chloräthyl-methyl-äther | | |

man Geraden, deren Schnittpunkt mit der Ordinate die prozentualen Zusammensetzungen der Gemische angeben, wie dies die Abbild. 1 zeigt. Daß hierbei nicht, wie theoretisch zu erwarten, Scharen von Parallelen erhalten werden, dürfte neben experimentellen Ungenauigkeiten dadurch bedingt sein, daß die Solvolyseprodukte beider Komponenten einen gewissen Einfluß auf die Geschwindigkeit der gemessenen Reaktion haben.

Beschreibung der Versuche

Die verwendeten Halogenverbindungen wurden nach den im Schrifttum angegebenen Verfahren dargestellt und sorgfältig über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert. Das Lösungsmittel verwendete Dioxan wurde nach den Angaben von E. Eigenberger⁸⁾ bzw. R. Leimu⁹⁾ gereinigt. Die Durchführung der Messung erfolgte in der früher ausführlich beschriebenen Weise²⁾; in allen Fällen waren die verwendeten Lösungen 0.1 n, bezogen auf die Kohlenstoff-Halogen-Bindung; die Versuchstemperatur war $25^\circ (\pm 0.02)$.

Aus der großen Zahl der Messungen sind in Tafel 2 nur einige wiedergegeben, die sich zu Vergleichszwecken eignen. Im allgemeinen verlaufen die Reaktionen befriedigend nach der I. Ordnung, wie an den in Tafel 3 wiedergegebenen Beispielen gezeigt werden soll. Auch bei stärkeren Abweichungen, die vor allem bei niedrigen Wasser- bzw. Alkoholgehalten auftreten, ist die Genauigkeit in allen Fällen ausreichend, um die auf verschiedenen gewählte Reaktionsbedingungen zurückzuführenden Unterschiede einwandfrei erkennen zu lassen.

⁸⁾ J. prakt. Chem. [2] **190**, 78 [1931].

⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 1040 [1937].

Tafel 2. Solvolyse von Chlormethyl-äthern in Dioxan-Lösung
(Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten I. Ordnung, $t = 25^\circ$)

Chlormethyl-methyl-äther	k_I	Chlormethyl-äthyl-äther	k_I
Wasser 2%	0.038	Wasser 1%	0.013
Methanol 5%	0.0073	Wasser 2%	0.14
Isopropylalkohol 15%	0.011	Methanol 5%	0.022
β -Chloräthylalkohol 30% ..	0.038	<i>tert.</i> -Butanol 10%	0.0026
Benzylalkohol 20%	0.0031		
Chlormethyl-phenyl-äther		Chlormethyl-benzyl-äther	
Wasser 2%	0.000035	Wasser 1%	0.0015
Wasser 5%	0.00041	Wasser 2%	0.015
Wasser 10%	0.0019	Wasser 3%	0.046
Wasser 20%	0.012	Methanol 2%	0.00055
Methanol 5%	0.000019	Methanol 5%	0.0060
Methanol 10%	0.00017	Methanol 10%	0.053
Methanol 20%	0.0015	Isopropylalkohol 5%	0.00065
Methanol 50%	0.021	β -Chloräthylalkohol 10% ..	0.00063
		Benzylalkohol 30%	0.011

Tafel 3. Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener chlorierter Äther bei 25°

Äther	gelöst in							
(a) Chlormethyl-methyl-äther	30-gew.-proz. β -Chloräthylalkohol-Dioxan							
(b) „ -äthyl-äther	2- „ „ Wasser-Dioxan							
(c) „ -benzyl-äther	10- „ „ Methanol-Dioxan							
(d) „ -phenyl-äther	10- „ „ Wasser-Dioxan							

Versuchsansätze

	g Subst.	g Wasser	g Methanol	g β -Chloräthyl-alkohol	g Dioxan	Chlorid	Wasser	Alkohol	5 cem -
(a)	0.3970			15.0	35.0	0.102 mol		3.86 mol	5.219 g
(b)	0.4758	1.0			49.0	0.102 mol	1.13 mol		5.1295 g
(c)	0.7798		5.0		45.0	0.094 mol		3.06 mol	4.9790 g
(d)	1.4300	10.0			90.0	0.102 mol	5.66 mol		5.1778 g

Ergebnisse

(a)	Min.	5	10	15	25	ber. Endwert			ber. Endwert
	cem 0.1 n Amin*)	1.39	2.03	2.57	3.32	5.11			
	k_I	--	0.0378	0.0382	0.0366				
(b)	Min.	4	9	11	13	16	19	ber. Endwert	
	cem 0.1 n Amin*)	0.92	2.88	3.53	4.03	4.25	4.48	5.11	
	k_I	--	0.126	0.139	0.151	0.132	0.126		
(c)	Min.	4	7	10	13	16	19	22	27
	cem 0.1 n Amin*)	0.75	1.37	1.89	2.29	2.69	2.98	3.38	3.63
	k_I	--	0.0542	0.0537	0.0518	0.0528	0.0519	0.0562	0.0520
(d)	Min.	60	120	180	240	300	360	420	480
	cem 0.1 n Amin*)	0.51	0.97	1.43	1.79	2.10	2.40	2.76	3.01
	k_I	0.00175	0.00176	0.00182	0.00179	0.00176	0.00176	0.00184	0.00185
	Min.	540	600	660	840	960	ber. Endwert		
	cem 0.1 n Amin*)	3.26	3.51	3.78	4.13	4.23	5.12		
	k_I	0.00186	0.00193	0.00203	0.00195	0.00182			

*) Tribenzylamin