

Über den Einfluß von Substituenten auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Benzalchlorid

Von

FRITZ ASINGER und GUNTHER LOCK

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule
in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1933)

In der ersten Mitteilung¹ wurde die Verseifungsgeschwindigkeit von Benzalchlorid, 2-Chlor-benzalchlorid und 2, 6-Dichlor-benzalchlorid bestimmt, um festzustellen, ob bei der Verseifung dieser Derivate sterische Hinderung zu beobachten ist. Tatsächlich wird die Verseifungsgeschwindigkeit des Benzalchlorides durch ein Chloratom in ortho-Stellung stark herabgesetzt, während durch ein zweites orthoständiges Chloratom praktisch jede Abspaltung von Chlorionen verhindert wird.

Da allem Anscheine nach sterische Hinderung vorliegt, mußten Verseifungsversuche weiterer Derivate des Benzalchlorides unter vergleichbaren Bedingungen vorgenommen werden. Vorher wurde aber noch die Verseifung des Benzalchlorides selbst näher untersucht.

Wie schon in den früheren Mitteilungen bemerkt wurde, erwecken die Literaturangaben den Anschein, als ob die Verseifung des Benzalchlorides mit kochendem Wasser bei gewöhnlichem Druck und ohne Katalysatoren nicht durchführbar wäre, LIMPRICHT² arbeitet z. B. mit Wasser im Einschlußrohr bei 140 bis 160°. Nun ist aber früher gezeigt worden, daß sich mit verdünntem Azeton³ in homogener Lösung bei 72° nach einer Stunde zirka 75% des Benzalchlorides verseift hatten. Aber auch beim bloßen Kochen mit Wasser am Rückflußkühler kann Benzalchlorid, wie ein dahin gehender Versuch ergab, in kurzer Zeit fast vollständig verseift werden.

¹ Monatsh. Chem. 59, 1932, S. 152, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1932, S. 580.

² Liebigs Ann. 139, 1866, S. 19.

³ Gleiche Volumteile abs. Azeton und Wasser.

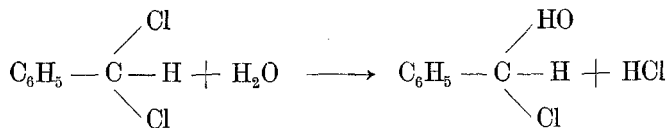
Der Verseifungsvorgang erwies sich als eine pseudomolekulare Reaktion, da sich die Geschwindigkeitskonstante von der Substanzkonzentration als unabhängig erwies, wie folgende Tabelle zeigt (Verseifung mit verdünntem Azeton³ bei 50°):

Konzentration ⁴	<i>t</i> ⁵	<i>x</i> ⁶	<i>k</i> ⁷
0·063	60	13·4	0·00239
0·063	120	24·7	0·00236
0·063	240	43·0	0·00233
0·0253	360	55·9	0·00227
0·0253	960	87·5	0·00217
0·0135	360	55·9	0·00227
0·0135	960	87·6	0·00217

Ferner wurde der Einfluß der Wasserstoffionen-Konzentration auf die Geschwindigkeit der Verseifung geprüft und gefunden, daß diese davon unabhängig ist, wie Bestimmungen in Gegenwart von Schwefelsäure zeigten. Dies ist um so mehr von Bedeutung, als ja bei der Verseifung selbst Wasserstoffionen entstehen und die Konzentration dieser also mit steigendem Umsatz zunimmt (bei der Verseifung wurden statt 50 cm³ Wasser 50 cm³ einer Schwefelsäure, die 0·2 Mole Schwefelsäure im Liter enthielt, zugesetzt; Temperatur 50°; verd. Azeton 1 : 1).

Konzentration	<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
0·0135	960	87·4	0·00216
0·0135	960	87·4	0·00216
0·063	240	42·6	0·00231
0·063	240	42·6	0·00231

Es scheint der Verseifungsvorgang unter Bildung eines Zwischenproduktes vor sich zu gehen, welches aber nicht existenzfähig ist, sondern sofort zerfällt. Die Reaktion ist nicht rückläufig, Benzaldehyd und Salzsäure geben unter obigen Bedingungen kein Benzalchlorid:



⁴ Grammole pro Liter.

⁵ Zeit in Minuten.

⁶ Umgesetzte Substanzmenge von 100 der ursprünglichen Substanz.

⁷ Geschwindigkeitskonstante berechnet nach der Formel für monomolekulare Reaktionen.



An Derivaten des Benzalchlorides wurden untersucht: die drei Monochlor-, Monomethyl- und Mononitroderivate, 2,5-, 3,5-, 2,6-Dichlor-, 2,3,6-Trichlor- und 2,4,6-Trimethyl-benzalchlorid, welche sämtlich aus den entsprechenden Aldehyden mit Phosphor-pentachlorid erhalten wurden. Von diesen Derivaten sind bisher das 3-Chlor-, 3,5-Dichlor-, 2,3,6-Trichlor-, 2-Methyl-, 3-Methyl- und 2,4,6-Trimethyl-benzalchlorid noch nicht beschrieben worden.

Die Verseifungsversuche mit den Monohalogenderivaten des Benzalchlorides (in verd. Azeton [1 : 1] bei 50°) gaben folgende Resultate:

	<i>k</i>	Halbwertszeit ^s	Halbwertszeit, dividiert durch die des Benzal- chlorides
Benzalchlorid . . .	0·00224	310	1
2-Chlor-benzalchlorid	0·0000457	15150	489
3-Chlor-benzalchlorid	0·0000265	26130	843
4-Chlor-benzalchlorid	0·000889	778	2·5

Die Verseifung des Benzalchlorides wird also durch Eintritt eines Chloratoms in den Benzolkern in jeder Stellung gehemmt, in para-Stellung wenig, in ortho- und meta-Stellung aber sehr stark. Abgesehen von diesen enormen Hemmungen, ist im Hinblick auf das Problem der sterischen Hinderung interessant, daß ein meta-ständiges Chloratom bedeutend stärker hemmt als ein orthoständiges. Man kann hier also keineswegs von sterischer Hinderung sprechen, die Hemmungen scheinen vielmehr eine allgemeine Folge der Chlorsubstitution zu sein. Bemerkenswert ist auch, daß ortho- und metaständiges Chlor einerseits, und paraständiges andererseits so große Unterschiede hinsichtlich ihres Einflusses auf die Reaktionsfähigkeit der Funktion zeigen, während doch sonst sich meist ortho- und para- einerseits, sich in einem gewissen Gegensatz zur meta-Substitution befinden.

Die Polyhalogenderivate des Benzalchlorides mußten wegen der geringen Verseifungsgeschwindigkeit in verd. Azeton, in verd. Alkohol (1 : 1) bei 83·5° verseift werden; zum Vergleich werden auch die entsprechenden Werte für Benzalchlorid und 2-Chlor-

^s Dauer des 50%igen Umsatzes in Minuten.

benzalchlorid ebenfalls in verd. Alkohol (1 : 1) bei 83·5° hinzugefügt:

	k	Halbwertszeit	Halbwertszeit, dividiert durch die des Benzal- chlorides
Benzalchlorid	0·348	2	1
2-Chlor-benzalchlorid . . .	0·00704	97·8	49
2, 5-Dichlor-benzalchlorid .	0·000269	2573	1286
2, 6-Dichlor-benzalchlorid .	0·000102	6785	3392
3, 5-Dichlor-benzalchlorid .	0·000141	4925	2462
2, 3, 6-Trichlor-benzalchlorid	0·0000056	123600	61800

Hier steigt die Hemmung unverhältnismäßig stark an, aber die Unterschiede zwischen den einzelnen Dichlorderivaten, besonders zwischen 3, 5- und 2, 6-Dichlor-benzalchlorid sind nicht derart, daß von einer sterischen Hinderung die Rede sein kann, da die Hemmungen weniger von der Stellung, als von der Zahl der eingetretenen Chloratome abhängig sind.

Von ähnlicher Größenordnung wie die Verseifungsgeschwindigkeiten der Dichlorderivate sind die der Mononitroderivate des Benzalchlorides, welche ebenfalls in verd. Alkohol (1 : 1) bei 83·5° verseift wurden:

	k	Halbwertszeit	Halbwertszeit, dividiert durch die des Benzal- chlorides
Benzalchlorid . . .	0·348	2	1
2-Nitro-benzalchlorid	0·0000643	10760	5380
3-Nitro-benzalchlorid	0·000216	3207	1603
4-Nitro-benzalchlorid	0·0000926	7476	3738

Während die Monochlorderivate in der Reihenfolge $p < o < m$ gehemmt werden, geschieht dies bei den Nitroderivaten in der Reihenfolge $m < p < o$. Auch die Unterschiede zwischen den drei Nitro-benzalchloriden untereinander sind nicht so kraß wie bei den drei Monochlorderivaten. Die große Beständigkeit gegen verseifende Mittel geht schon daraus hervor, daß man 2-Nitro-benzalchlorid, wie übrigens auch 2, 5-Dichlor- und 2, 3, 6-Trichlor-benzalchlorid präparativ durch Destillation mit Wasserdampf reinigen kann, ohne daß dabei merkliche Zersetzung eintritt.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den Methylderivaten des Benzalchlorides, von denen die drei Monomethyl- und das symmetrische Trimethyl-benzalchlorid untersucht wurden. Während bei den bisher untersuchten Chlor- und Nitroderivaten ausnahmslos die Verseifungsgeschwindigkeit sehr stark herabgesetzt

ist, verseifen sich die Methylderivate viel leichter als das unsubstituierte Benzalchlorid. Die folgende Tabelle ergibt eine Übersicht über die Verseifungsgeschwindigkeit der Methylbenzalchloride (in verd. Azeton [1 : 1] bei 50°):

	k	Halbwertszeit
Benzalchlorid	0·00224	310
2-Methyl-benzalchlorid . . .	0·0154	45
3-Methyl-benzalchlorid . . .	0·00468	147
4-Methyl-benzalchlorid . . .	0·16	4·3
2, 4, 6-Trimethyl-benzalchlorid	—	0·4

Die beschleunigende Wirkung der Methylgruppe ist also beim meta-Derivat am wenigsten ausgeprägt, es verseift ungefähr doppelt so rasch als unsubstituiertes Benzalchlorid, während ortho- und besonders aber para- und das sym. Trimethylderivat so rasch verseifen, daß bei den letztgenannten die Verseifung nur mit verd. Azeton (2 : 5), also bei Verringerung der Wassermenge im verdünnten Azeton, gemessen werden konnte. Die Abstufung bei den Monomethylderivaten ist ähnlich der der Monohalogenderivate: die *Hemmung* durch Chloratome nimmt zu in der Richtung $p < o < m$; die *Beschleunigung* durch Methylgruppen in der Richtung $m < o < p$. Eine weitere Ähnlichkeit der Methylderivate mit den Chlorderivaten bilden die großen Unterschiede der Verseifungsgeschwindigkeiten der drei Monoderivate untereinander. Auch bei den Methylbenzalchloriden ist die Art der Beeinflussung schon bei der präparativen Darstellung zu ersehen, da beim Stehen an feuchter Luft rasch Zersetzung eintritt.

Das wichtigste Ergebnis ist aber die enorme Steigerung der Verseifungsgeschwindigkeit des 2, 4, 6-Trimethyl-benzalchlorides, welches beide ortho-Stellungen mit Methylgruppen besetzt hat und fast achthundertmal rascher verseift als unsubstituiertes Benzalchlorid, was im Hinblick auf die Erscheinung der sterischen Hinderung, z. B. bei der Veresterung der symmetrischen Trimethylbenzoesäure bzw. der Verseifung deren Ester bedeutsam erscheint. Es findet hier nicht nur keine sterische Hemmung statt, sondern eine ganz enorme *Förderung* der Verseifung.

Folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der auf direktem oder indirektem Wege ermittelten Halbwertszeiten in Minuten bei der Verseifung der untersuchten Derivate des Benzalchlorides in verd. Alkohol (1 : 1) bei 83·5°:

Derivat des Benzalchlorides:	Halbwertszeit:
2, 3, 6-Trichlor-	123.600
2-Nitro-	10.760
4-Nitro-	7.476
2, 6-Dichlor-	6.785
3, 5-Dichlor-	4.925
3-Nitro-	3.207
2, 5-Dichlor-	2.563
3-Chlor-	168
2-Chlor-	97
4-Chlor-	5
unsubstituiertes	2
3-Methyl-	0.9
2-Methyl-	0.3
4-Methyl-	0.027
2, 4, 6-Trimethyl-	0.0025

Zusammenfassend kann man sagen, daß alle untersuchten Chlor- und Nitro-Benzalchloride langsamer, die untersuchten Methyl-derivate aber rascher verseifen als Benzalchlorid selbst. Die Stellung der Substituenten scheint eine geringere Rolle zu spielen als *die Zahl und Art* der eingetretenen Substituenten. Die Nitrogruppen hemmen stärker als die Chloratome, die Verseifungsgeschwindigkeit der Nitroderivate ist ungefähr von gleicher Größenordnung wie die der Dichlor-derivate, aber um eine Zehnerpotenz kleiner als die des 2, 3, 6-Trichlor-benzalchlorides.

Die Versuchsergebnisse der ersten Mitteilung wurden bestätigt, ein orthoständiges Chloratom hemmt die Verseifung, zwei orthoständige Chloratome verhindern sie praktisch vollständig. Der durch dieses Ergebnis vorgetäuschte Schluß, daß bei der Verseifung von Benzalchloriden sterische Hinderung im Sinne VIKTOR MEYERS^s auftritt, erwies sich bei der Untersuchung weiterer Derivate des Benzalchlorides aber nicht stichhaltig, denn wie schon erwähnt, verseift einerseits 3-Chlor-benzalchlorid schwerer als das 2-Chlor-derivat, andererseits verseifen aber 2, 5-, 2, 6- und 3, 5-Dichlor-benzalchlorid mit Geschwindigkeiten gleicher Größenordnung und schließlich hemmen drei Methylgruppen in 2, 4, 6-Stellung überhaupt nicht, sondern beschleunigen die Verseifung in enormem Maße. Es kann also von einer sterischen Hinderung im Sinne VIKTOR MEYERS^s keine Rede sein, die Hemmung der Reaktion findet durch gewisse Substituenten in allen Stellungen statt.

Die Ergebnisse OLIVERS⁹ bei der Verseifung von Benzoylchloriden⁹ zeigen keinerlei Ähnlichkeit mit denen bei der Verseifung der Benzalchloride. Die Benzoylchloride werden durch alle Substituenten in ihrer Verseifungsgeschwindigkeit in gleicher Weise beeinflusst, letztere wird immer erhöht, einerlei ob man mit Halogen-, Nitro- oder Methyl- substituiert; nur im Falle der 2, 6-Substitution durch Bromatome wurde eine starke Hemmung beobachtet, auf Grund derer OLIVIER das Vorliegen einer sterischen Hinderung im Sinne VIKTOR MEYERS¹⁰ annimmt. Die Beeinflussung der Verseifungsgeschwindigkeit der Benzylchloride¹⁰ durch Substituenten wie Halogenatom, Nitro- oder Methylgruppe gleicht qualitativ der der Benzalchloride, nur sind sowohl die Hemmungen als auch die Beschleunigungen der Verseifung durch Substituenten im Falle des Benzylchlorides bei weitem nicht so kraß als bei den Benzalchloriden. So ist z. B. das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten des substituierten Produktes zu der des unsubstituierten Produktes bei den folgenden Halogen- bzw. Nitrobenzalchloriden um mehrere Zehnerpotenzen kleiner als bei denselben Derivaten des Benzylchlorides. Ebenso ist auch das Verhältnis bei den beschleunigenden Methylgruppen im Falle des 4-Methyl-derivates bei den Benzalchloriden rund siebenmal größer als bei den Benzylchloriden:

Derivat	$\frac{k \text{ unsubstituiert}}{k \text{ substituiert}}$	
	des Benzylchlorides	des Benzalchlorides
4-Chlor-	0·62	0·004
2, 6-Dibrom- (bzw. chlor-)	0·12	0·00029
4-Nitro-	0·07	0·00027
4-Methyl-	10·6	71·4

Es sind also sowohl die Hemmungen, welche die Halogen- bzw. Nitrogruppen verursachen als auch die Beschleunigungen, die durch die Methylgruppen hervorgerufen werden, bei den Benzalchloriden bei weitem stärker ausgeprägt als bei den Benzylchloriden.

⁹ BERGER und OLIVIER, Rec. trav. chim. 46, 1927, S. 516; OLIVIER, Rec. trav. chim. 48, 1929, S. 227.

¹⁰ OLIVIER, Rec. trav. chim. 41, 1922, S. 301, 646; 42, 1923, S. 516, 775; 45, 1926, S. 296.

Beschreibung der Versuche.

Die Verseifungen wurden mit Wasser unter Zusatz eines organischen Lösungsmittels im homogenen System vorgenommen. Als Lösungsmittel dienten mit Natriumsulfat getrocknetes und fraktioniertes Azeton oder Äthylalkohol von 96·7 Gew.%. Die leicht verseifbaren Derivate wurden mit verd. Azeton meist bei 50°, die schwerer verseifbaren mit verd. Alkohol bei Siedetemperatur (83·5°) in Reaktion gebracht^{9, 10}. Die Verdünnung der Lösungsmittel erfolgte mit den gleichen Raumteilen Wasser, nur bei sehr energisch reagierenden Benzalchloriden mußte eine Lösung von 5 Raumteilen Azeton in 2 Raumteilen Wasser angewandt werden. Ein Zusatz von chlorwasserstoffbindenden Mitteln, wie er in der früheren Mitteilung angewandt wurde, erwies sich als überflüssig.

Es wurden z. B. beiläufig 0·4 g Substanz in 50 cm³ des Lösungsmittels in einem Glasschliffkolben von 500 cm³ Inhalt gelöst, mit 50 cm³ destilliertem Wasser versetzt und, wenn es sich um Bestimmungen unterhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels handelte, mit einem Glasstopfen verschlossen, in einem Thermostaten (Genauigkeit: ± 0·01°) eingesetzt. Bei Bestimmungen beim Siedepunkt des Lösungsmittels wurde ein eingeschliffener Kugelhühler aufgesetzt und am Wasserbad erwärmt. Nach vollendeter Verseifung wurde das Reaktionsprodukt mit fließendem Wasser gekühlt und die Chlorionen nach VOLHARD bestimmt. Bei den sehr rasch verseifenden Derivaten mußte die Kühlung durch eine Kältemischung vorgenommen werden.

Manche Derivate des Benzalchlorids verseifen mit verd. Azeton so rasch, daß die Geschwindigkeitskonstante bei 50° nicht bestimmt werden konnte. Es wurden daher Verseifungen bei niedrigen Temperaturen vorgenommen und der Temperaturkoeffizient errechnet. Ebenso wurden Verseifungsgeschwindigkeiten in verd. Alkohol bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und auf andere umgerechnet, um Vergleiche unter denselben Bedingungen, die sich direkt nicht durchführen lassen, zu ziehen.

Die vergleichenden Untersuchungen der Verseifungen bei 50° mit verd. Azeton (1 : 1) und verd. Alkohol (1 : 1) ergaben, daß die Verseifung in Alkohol fünfmal schneller vor sich geht, als die in Azeton und daß die Verseifung in Alkohol bei 83·5° 155mal schneller vor sich geht, als die in Azeton bei 50°.

Dadurch war es möglich, wenigstens rechnerisch, sämtliche untersuchte Derivate auf eine Tabelle zu bringen.

Benzalchlorid.

Reines Benzalchlorid kann durch Fraktionierung von technischem, benzotrichloridhaltigem Benzalchlorid nicht erhalten werden; denn selbst nach mehrmaliger Destillation kann man sowohl auf analytischem wie auch auf präparativem Wege die Anwesenheit von Benzotrichlorid nachweisen. Analytisch wurde der Nachweis durch Kochen mit wässerigem Azeton und folgendem Bestimmen der Wasserstoffionen einerseits und der Chlorionen andererseits geführt, die Differenz beider Bestimmungen entspricht der Benzoesäure bzw. dem Benzotrichlorid. Versuche mit Benzalchlorid und käuflichen Chlor-benzalchloriden hatten dasselbe Ergebnis. Der präparative Nachweis wurde nach Verseifen mit konz. Schwefelsäure durch Ausschütteln der ätherischen Lösung der Verseifungsprodukte mit Sodalösung zur Isolierung der gebildeten Benzoesäure geführt. Auf diese Weise konnte aus einem, zweimal mit einer Kolonne destillierten und schließlich im Vakuum rektifizierten technischen Benzalchlorid (Kahlbaum) fast 2% an Benzoesäure erhalten werden.

Reine Benzalchloride wurden nur aus den leichter zu reinigenden Benzaldehyden durch Umsetzung mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid erzielt. Aus dem Reaktionsprodukt wurde durch fraktionierte Destillation im Vakuum das Phosphoroxychlorid vom Benzalchlorid abgetrennt. Die Ausbeute an rohem Benzalchlorid beträgt meist 90—95% d. Th. Zur weiteren Reinigung wurde die ätherische Lösung des Benzalchlorids mit kalter Natronlauge oder Sodalösung gewaschen, dann mit Bisulfitlösung geschüttelt, schließlich mit Chlorkalzium getrocknet und der Ätherrückstand neuerlich destilliert, eventuell nach einigem Stehen über gekörntem Marmor. Man erhält so meist angenehm aromatisch und keineswegs stechend riechende Flüssigkeiten oder Kristalle, welche an der Luft aber meist leicht wieder einen stechenden Geruch annehmen. Die Ausbeute an reinen Benzalchloriden betrug meist 80—85% d. Th.

0·1166 g Substanz gaben 0·2067 g AgCl (CARIUS).

$C_7H_5Cl_2$. Gef. Cl 43·86.

Ber. Cl 44·05.

Verseifung von Benzalchlorid mit kochendem Wasser.

50 g Benzalchlorid wurden mit der fünffachen Menge destilliertem Wasser am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei das

anfangs am Boden liegende Benzalchlorid sich bald emulgiert und schließlich das Reaktionsprodukt als ölige Schichte an der Oberfläche schwimmt. Nach achtstündigem Kochen wurde ausgeäthert und die ätherische Schichte mit Bisulfit geschüttelt. Es wurden 30 g Benzaldehyd vom Siedepunkt 175° bei 730 mm, d. s. 91% d. Th., neben 0.5 g Benzalchlorid erhalten.

Verseifung: Anfangskonzentration an Benzalchlorid = 0.0235⁴.
Temperatur: 50°; Lösungsmittel: verd. Azeton (1:1).

t^5	x^6	k^7
60	13	0.00232
120	24.1	0.00230
180	33.4	0.00226
240	41.6	0.00224
360	55.88	0.00227
480	65.4	0.00221
960	87.5	0.00217
1025	89.2	0.00216

im Mittel: $k = 0.00224$.
Halbwertszeit = 310.

Anfangskonzentration an Benzalchlorid = 0.0284.
Temperatur: 72°; Lösungsmittel: verd. Azeton (1:1).

t	x	k
30	47	0.0211
60	75	0.0230
90	87	0.0226

im Mittel: $k = 0.0222$.
Halbwertszeit = 31.2.

Aus den Werten bei 50° und bei 75° ergibt sich der Temperaturkoeffizient $\alpha = 0.04604$ ¹¹.

Anfangskonzentration an Benzalchlorid = 0.0140.
Temperatur: 50°; Lösungsmittel: verd. Alkohol (1:1).

t	x	k
30	27.4	0.0107
60	48.9	0.0111
90	65.3	0.0112

im Mittel: $k = 0.0110$.
Halbwertszeit = 62.

¹¹ Berechnet nach der Formel: $\frac{k_2}{k_1} = 10^{\alpha(t_2 - t_1)}$.

Demnach erscheint die Verseifungsgeschwindigkeit bei 50° in verd. Äthylalkohol ungefähr fünfmal größer als in verd. Azeton, übereinstimmend mit Beobachtungen OLIVIER'S¹⁰ bei der Verseifung von Benzylchloriden.

Anfangskonzentration an Benzalchlorid = 0·0140.

Temperatur: 60°; Lösungsmittel: verd. Alkohol (1:1).

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
20	45	0·0298
40	70·5	0·0304
60	84·4	0·0309

im Mittel: $k = 0·0304$.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten k_{500} und k_{600} ergibt sich der Temperaturkoeffizient $a = 0·04415$; daraus errechnet sich $k_{840} = 0·348$ und die Halbwertszeit = 2.

2-Chlor-benzalchlorid.

Technisches *o*-Toluidin (Merck) wurde nach der Oxalsäuremethode vom *p*-Isomeren befreit¹² und durch Kochen mit Essigsäure azetyliert¹³. Das Azetylprodukt wurde durch Kristallisation aus Alkohol gereinigt (Schmp. 108°), durch Kochen mit verd. Schwefelsäure verseift und nach Übersättigen mit Natronlauge durch Wasserdampfdestillation das Amin isoliert (Sdp. 740 mm: 195°).

Dieses von Isomeren völlig befreite *o*-Toluidin wurde nach Angaben von ERDMANN¹⁴ über *o*-Chlortoluol und *o*-Chlor-benzalchlorid in *o*-Chlor-benzaldehyd übergeführt. Die Ausbeute an dem über die Bisulfitverbindung gereinigten Aldehyd vom Sdp. 740 mm: 205—206° korr., beträgt 52% d. Th. (auf Chlortoluol bezogen). Daneben wurden zirka 8% d. Th. an *o*-Chlorbenzoesäure und fast dreimal soviel an einem sodaunlöslichen Harz erhalten, welches seine Entstehung wahrscheinlich der Einwirkung der Schwefelsäure auf intermediär gebildeten *o*-Chlorbenzylalkohol verdankt. Die

¹² BINDSCHEDLER, Ber. D. ch. G. 6, 1873, S. 448.

¹³ Liebigs Ann. 156, 1870, S. 72; Journ. Chem. Soc. London 61, 1892, S. 1045.

¹⁴ Liebigs Ann. 272, 1892, S. 141, 148; Organic Syntheses 12, 1932, S. 12 (Chem. Centr. 1932, II, S. 2452); Die Anwesenheit von Phosphorpentachlorid als Katalysator, als auch das Arbeiten im Sonnenlicht oder bei künstlicher Belichtung erwiesen sich sowohl bei der Chlorierung von *o*- und *p*-Chlortoluol in der Seitenkette, als auch bei höher chlorierten Toluolen, wie Di-, Tri- und Pentachlor-toluolen als überflüssig.

Überführung des Aldehyds in das Benzalchlorid (Sdp. 745 mm: 226—228°, bzw. 10 mm: 100°) erfolgte in einer Ausbeute von 86% d. Th.

0·1189 g Substanz gaben 0·2620 g AgCl (CARIUS).

$C_7H_5Cl_3$. Gef. Cl 54·5%.

Ber. Cl 54·44%.

Bei der Überführung von *o*-Chlor-benzalchlorid in *o*-Chlorbenzoesäure, wie beim *m*-Derivat näher beschrieben wird, wurden 75% d. Th. *o*-Chlorbenzoesäure (Schmp. 141°) erhalten.

Verseifung: Anfangskonzentration an 2-Chlor-benzalchlorid = 0·0259.

Temperatur: 50°; Lösungsmittel: verd. Azeton (1:1).

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
3014	12·7	0·0000450
8280	32·1	0·0000466
12532	43·8	0·0000469
20000	60·6	0·0000464

im Mittel: $k = 0·0000457$.

Halbwertszeit = 15150.

Anfangskonzentration an 2-Chlor-benzalchlorid = 0·0195.

Temperatur: 83·5°; Lösungsmittel: verd. Alkohol (1:1).

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
60	34·3	0·00699
120	57·4	0·00710
180	77·78	0·00703

im Mittel: $k = 0·00704$.

Halbwertszeit = 98.

Wenn man annimmt, daß die Verseifungsgeschwindigkeit von 2-Chlor-benzalchlorid sich ähnlich ändert wie die von Benzalchlorid, wenn man einmal mit verd. Azeton bei 50°, das andere Mal mit verd. Alkohol bei 83·5° verseift, so kann man die Halbwertszeiten berechnen, z. B. beträgt die Halbwertszeit von Benzalchlorid in verd. Azeton bei 50°: 310 und in verd. Alkohol bei 83·5°: 2; verd. Alkohol bei 83·5° verseift also 155mal schneller als verd. Azeton bei 50°. Die Halbwertszeit von 2-Chlor-benzalchlorid in verd. Azeton bei 50° beträgt: 15.150; woraus sich die in verd. Alkohol bei 83·5° zu 97·74 errechnet, gefunden wurde 98.

3-Chlor-benzalchlorid.

Die Darstellung dieses bisher nicht beschriebenen Derivates geschah aus *m*-Chlorbenzaldehyd über *m*-Nitrobenzaldehyd. Letz-

terer wurde nach ERDMANN'S „Anleitung“¹⁵ hergestellt, doch wurde die Aufarbeitung wie folgt abgeändert: Das durch Eis abgeschiedene Rohprodukt wurde durch Destillation mit Wasserdampf von unverändertem Ausgangsmaterial befreit, im Vakuum destilliert (Ausbeute: 56% d. Th. vom Sdp. 16 mm: 145—147°) und aus Äther umkristallisiert (Schmp. 57°). Bei der Überführung in den *m*-Chlorbenzaldehyd¹⁶ wurden auf 1 Mol Nitrokörper 120 g Kupfer(2)chlorid, 300 cm³ Salzsäure ($d = 1.19$) und 60 cm³ Wasser angewandt. Die Ausbeuten schwankten zwischen 58 und 65% d. Th. Bei der auf üblichem Wege erfolgten Überführung des Aldehyds in das Benzalchlorid wurden 75% d. Th. an reinem Produkt erhalten.

0.0934 g Substanz gaben 0.2047 g AgCl (CARIUS).

C₇H₅Cl₃. Gef. Cl 54.25%.

Ber. Cl 54.44%.

3-Chlor-benzalchlorid ist eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, welche gegen verseifende Mittel besonders beständig ist. Es siedet bei 738 mm: 235—237° und bei 11 mm: 105°. Zur weiteren Charakterisierung wurde dieses Benzalchlorid-derivat in die entsprechende Benzoesäure umgewandelt, u. zw. gelingt dies am besten durch Verseifen mit Wasser und folgender Oxydation des entstandenen Aldehyds mit kalter, konzentrierter Kaliumpermanganatlösung.

5 g 3-Chlor-benzalchlorid wurden mit 150 cm³ Wasser 20 Stunden lang am Rückfußkühler gekocht. Nach dem Erkalten fügt man so lange Permanganatlösung hinzu, bis die Rotfärbung bestehen bleibt und erwärmt einige Zeit am Wasserbad. Hierauf zerstört man den Überschuß an Oxydationsmittel, filtriert, behandelt den Rückstand mit Ammoniak und säuert die vereinigten Filtrate mit Salzsäure an. Es wurden 70% d. Th. an *m*-Chlorbenzoesäure vom Schmp. 158° (aus verd. Alkohol) erhalten.

Verseifung: Anfangskonzentration an 3-Chlor-benzalchlorid = 0.0289.

Temperatur: 50°; Lösungsmittel: verd. Azeton (1:1).

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
7700	17.9	0.0000273
11545	26.4	0.0000265

¹⁵ Anleitung zur Darstellung organ.-chem. Präparate, Stuttgart 1894, S. 364.

¹⁶ ERDMANN und SCHWECHTEN, Liebigs Ann. 260, 1890, S. 58; EICHENGRÜN und EINHORN, Liebigs Ann. 262, 1891, S. 134.

t	x	k
14355	31	0·0000260
18322	38·6	0·0000265

im Mittel: $k = 0·0000265$.
Halbwertszeit = 26130.

Anfangskonzentration an 3-Chlor-benzalchlorid = 0·0243.
Temperatur: 83·5°; Lösungsmittel: verd. Alkohol (1:1).

t	x	k
60	22·06	0·00415

Halbwertszeit = 166·7: (Berechnet: 168·6.)

4-Chlor-benzalchlorid.

Die Darstellung erfolgte analog der des 2-Chlorderivats¹⁷. Die Reinigung des technischen *p*-Toluidins (Merck) erfolgte durch Kristallisation, aus verd. Alkohol. Die Ausbeute an *p*-Chlorbenzaldehyd vom Schmp. 46° und Sdp. 750 mm: 209—210° betrug 48% d. Th. (bezogen auf *p*-Chlortoluol), neben zirka 15% d. Th. *p*-Chlorbenzoesäure. 4-Chlor-benzalchlorid siedet bei 755 mm: 236° und bei 10 mm: 108° und gab bei der wie früher durchgeführten Verseifung und Oxydation 85% d. Th. an *p*-Chlorbenzoesäure vom Schmp. 240°.

0·0953 g Substanz gaben 0·2102 g AgCl (CARIUS).

$C_7H_5Cl_2$, Gef. Cl 54·56%.

Ber. Cl 54·44%.

Verseifung: Anfangskonzentration an 4-Chlor-benzalchlorid = 0·0227.
Temperatur: 50°; Lösungsmittel: verd. Azeton (1:1).

t	x	k
120	10·4	0·000914
240	19·4	0·000898
300	23·5	0·000891
1020	59·5	0·000887
1820	67·8	0·000857

im Mittel: $k = 0·000889$.
Halbwertszeit = 778.

2,5-Dichlor-benzalchlorid.

Die Darstellung erfolgte aus dem durch direkte Chlorierung von Benzaldehyd¹⁸ erhältlichen 2,5-Dichlorbenzaldehyd. Aus 60 g

¹⁷ Ber. D. ch. G. 17, 1884, S. 2651.

¹⁸ GNEHM und BÄNZIGER, Liebigs Ann. 296, 1897, S. 62.

Benzaldehyd wurden 24 g Dichloraldehyd vom Schmp. 57° erhalten, d. s. 25% d. Th., 2, 5-Dichlor-benzalchlorid wurde bereits von GNEHM und SCHULE mittels Chlorsulfonsäure erhalten¹⁹, die Darstellung unter Anwendung von Phosphorpentachlorid ist aber rascher und bequemer durchführbar. Die Ausbeute betrug 78% d. Th. vom Sdp. 14 mm: 118—120°. Es erstarrte zu eiskristallartigen Gebilden, die jedoch noch ölige Anteile enthielten, von welchen durch Destillation mit Wasserdampf abgetrennt werden konnte. Die ätherische Lösung wurde mit Bisulfitlösung geschüttelt, der Ätherrückstand im Vakuum destilliert und schließlich aus Methanol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt wurde zu 43° beobachtet (GNEHM und SCHULE geben 42° an), beim Verreiben mit 2, 5-Dichlorbenzaldehyd trat Verflüssigung ein. Im Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde 2, 5-Dichlorbenzoesäure nachgewiesen.

Verseifung: Anfangskonzentration an 2, 5-Dichlor-benzalchlorid = 0·019.
Temperatur: 83·5°; Lösungsmittel: verd. Alkohol (1:1).

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
2520	49·85	0·000273
4110	66·5	0·000265
5400	77	0·000271

im Mittel: $k = 0·000269$.
Halbwertszeit = 2573.

2, 6-Dichlor-benzalchlorid¹.

Verseifung: Anfangskonzentration an 2, 6-Dichlor-benzalchlorid = 0·0217.
Temperatur: 83·5°; Lösungsmittel: verd. Alkohol (1:1).

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
2787	25·85	0·000107
4218	34·9	0·000101
11520	67·9	0·0000985

im Mittel: $k = 0·000102$.
Halbwertszeit = 6785.

3, 5-Dichlor-benzalchlorid.

Dieses Derivat wurde aus dem bisher nicht beschriebenen 3, 5-Dichlor-benzaldehyd²⁰ auf übliche Weise hergestellt.

¹⁹ Liebigs Ann. 299, 1898, S. 359.

²⁰ Eine ausführliche Bearbeitung dieses aus dem 3, 5-Dichlor-toluol durch Chlorierung erhaltenen Aldehydes befindet sich im Druck.

Verseifung: Anfangskonzentration an 3, 5-Dichlor-benzalchlorid = 0·0224.
Temperatur: 83·5°; Lösungsmittel: verd. Alkohol (1:1).

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
2745	31·9	0·000139
5700	57·6	0·000146
8590	70·0	0·000140

im Mittel: $k = 0·000141$.
Halbwertszeit = 4925.

2, 3, 6-Trichlor-benzalchlorid.

Dieses unbekanntes Derivat wurde auf analoge Weise aus dem entsprechenden Aldehyd (Geigy, Basel) in 81%iger Ausbeute hergestellt. Die Isolierung und Reinigung geschah, wie beim 2, 5-Dichlorderivat angegeben, durch Destillation mit Wasserdampf und anschließender Vakuumdestillation (Sdp. 12 mm: 145—150°). Das leicht erstarrende Vakuumdestillat wurde aus wenig Methanol umkristallisiert, wobei es in glänzenden, weißen Nadeln vom Schmp. 83° ausfällt. Der Mischschmelzpunkt mit dem Aldehyd gab starke Depression.

0·0664 g Substanz gaben 0·1793 g AgCl (CARIUS).

$C_7H_3Cl_3$. Gef. Cl 66·8%.

Ber. Cl 67·08%.

Verseifung: Anfangskonzentration an 2, 3, 6-Trichlor-benzalchlorid = 0·0289.
Temperatur: 83·5°; Lösungsmittel: verd. Alkohol (1:1).

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
9900	5·36	0·00000555
24435	12·9	0·00000565

im Mittel: $k = 0·0000056$.
Halbwertszeit = 123600.

2-Nitro-benzalchlorid.

Das bei der Darstellung²¹ erhaltene Vakuumdestillat wurde in Methanol gelöst und aus dieser Lösung Kristalle vom Schmp. 27·5° durch Eiskühlung abgeschieden. Beim Mischen mit *o*-Nitrobenzaldehyd trat Verflüssigung ein.

0·1084 g Substanz gaben 0·1527 g AgCl (CARIUS).

$C_7H_5O_2NCl_2$. Gef. Cl 34·85%.

Ber. Cl 34·45%.

²¹ KLIIEGL, Ber. D. ch. G. 40, 1908, S. 4939.

Verseifung: Anfangskonzentration an 2-Nitro-benzalchlorid = 0·0207.
Temperatur: 83·5°; Lösungsmittel: verd. Alkohol (1:1).

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
4269	23·98	0·0000641
5340	29·2	0·0000645
8935	43·8	0·0000644

im Mittel: $k = 0·0000643$.
Halbwertszeit = 10760.

3-Nitro-benzalchlorid²².

Verseifung: Anfangskonzentration an 3-Nitro-benzalchlorid = 0·021.
Temperatur: 83·5°; Lösungsmittel: verd. Alkohol (1:1).

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
2227	37·4	0·000210
4125	59·4	0·000218
5864	73	0·000222

im Mittel: $k = 0·000216$.
Halbwertszeit = 3207.

4-Nitro-benzalchlorid²³.

Trotz mehrmaligem Kristallisieren aus Methanol und Äthanol konnte der Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit HOLLEMANN²⁴ nur zu 43° gefunden werden, während ZIMMERMANN und MÜLLER 46° angaben.

Verseifung: Anfangskonzentration an 4-Nitro-benzalchlorid = 0·0206.
Temperatur: 83·5°. Lösungsmittel: verd. Alkohol (1:1).

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
4277	32·73	0·0000924
5680	41	0·0000926
9900	60·2	0·0000929

im Mittel: $k = 0·0000926$.
Halbwertszeit = 7476.

2-Methyl-benzalchlorid.

Dieses bisher ebenfalls nicht beschriebene Derivat wurde aus *o*-Toluidin über *o*-Bromtoluol und *o*-Toluylaldehyd hergestellt. Zur präparativen Darstellung des *o*-Toluylaldehyds ist die

²² KIEGL und HAAS, Ber. D. ch. G., 42, 1909, S. 2585.

²³ ZIMMERMANN und MÜLLER, Ber. D. ch. G., 18, 1885, S. 996.

²⁴ Rec. trav. chim. 33, 1914, S. 18.

ETARDSCHER Methode aus *o*-Xylol²⁵ der angewandten GATTERMANN-SCHEN Methode über die Magnesiumverbindung²⁶, sowohl bezüglich der Einfachheit der Ausführung als auch wegen der besseren Ausbeute, überlegen; trotzdem war sie für unsere Zwecke nicht brauchbar, da das käufliche *o*-Xylol immer geringe Mengen Isomere enthält. Die Anwesenheit von Isomeren im Methylbenzalchlorid macht sich durch Absinken der anfangs hohen Verseifungsgeschwindigkeit bemerkbar, das durch die Anwesenheit des am raschesten verseifenden *p*-Isomeren bedingt ist.

Die Isolierung und Reinigung des 2-Methyl-benzalchlorides konnte nur durch Vakuumdestillation bewerkstelligt werden, da sonst leicht Zersetzung eintritt (Ausbeute: 80% d. Th.).

0.3827 g Substanz wurden mit verd. Azeton einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Verbraucht wurden 43.9 cm³, 0.1 *n*-Silbernitratlösung.

C₈H₈Cl₂. Gef. Cl. 40.64%.

Ber. Cl 40.5%.

2-Methyl-benzalchlorid ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von benzalchloridähnlichem Geruch und vom Sdp. 16 mm: 105—107°, welche auch in einer Kältemischung keine Neigung zur Kristallisation zeigt. Bei der Verseifung mit verd. Azeton und folgender Oxydation durch Durchleiten von Luft wurde *o*-Toluylsäure vom Schmp. 103° erhalten.

Verseifung: Anfangskonzentration an 2-Methyl-benzalchlorid = 0.0172.

Temperatur: 50°; Lösungsmittel: verd. Azeton (1:1).

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
30	37.6	0.0156
60	61.1	0.0157
90	73.7	0.0148

im Mittel: *k* = 0.0154.

Halbwertszeit = 45.

3 - M e t h y l - b e n z a l c h l o r i d .

Dieses Derivat wurde aus *m*-Toluidin über *m*-Tolunitril und *m*-Toluylaldehyd erhalten. Die Darstellung des *m*-Tolunitrils erfolgte nach der für das *p*-Derivat von GATTERMANN²⁷ angegebenen Vorschrift. Die Reduktion des Nitrils zum Aldimin und dessen

²⁵ BORNEMANN, Ber. D. ch. G. 17, 1884, S. 1467.

²⁶ GATTERMANN und MAFFEZZOLI, Ber. D. ch. G. 36, 1904, S. 4152.

²⁷ GATTERMANN, Praxis des organ. Chemikers, 1928, S. 273.

Verseifung zum Aldehyd erfolgte nach der STEPHENSCHEN Methode²⁸. Das benötigte wasserfreie Zinnchlorür wurde durch vorsichtiges Erhitzen in einer Porzellanschale auf 180° und mehrstündiges Trocknen im heißen Zustande im Vakuumexsikkator und schließliches Pulvern erhalten. Die Ausbeute an Aldehyd betrug 25% d. Th. Bezüglich der ETARDSCHEN Reaktion zur Herstellung des *m*-Toluyaldehyds gilt auch hier das beim *o*-Derivat Gesagte. Die Ausbeute an 3-Methyl-benzalchlorid betrug 85% d. Th.

0.4444 g Substanz verbrauchten nach der Verseifung mit verd. Azeton
51.1 cm³ Silbernitratlösung.
C₈H₈Cl₂, Gef. Cl 40.82.
Ber. Cl 40.57.

Das ebenfalls bisher nicht bekannte 3-Methyl-benzalchlorid ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 15 mm: 110—111°, welche in einer Kältemischung nicht kristallisiert.

Verseifung: Anfangskonzentration an 3-Methyl-benzalchlorid = 0.012.
Temperatur: 50°; Lösungsmittel: verd. Azeton (1:1).

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
60	25.1	0.00480
120	42.9	0.00466
180	56.4	0.00460

im Mittel: $k = 0.00468$.
Halbwertszeit = 147.

4 - M e t h y l - b e n z a l c h l o r i d .

Die Darstellungsweise war dieselbe, wie beim 3-Methyl-benzalchlorid angegeben wurde. Die Ausbeute an *p*-Toluyaldehyd (über die Bisulfitverbindung) betrug 70% d. Th. Die Überführung in das Benzalchlorid wurde schon von GATTERMANN²⁹ beschrieben. Die Aufarbeitung erfolgte wegen der leichten Verseifbarkeit durch Eingießen in Eiswasser. Die Verseifung zum Aldehyd und dessen Oxydation mit Silberoxyd, wie beim Trimethylderivat näher ausgeführt wird, ergab 77% d. Th. *p*-Toluylsäure vom Schmp. 176°.

Da die Geschwindigkeit der Verseifung des 4-Methyl-benzalchlorides mit verd. Azeton (1:1) bei 50° zu groß ist, wurde die Geschwindigkeitskonstante bei 25° und 35.4° bestimmt und auf 50° umgerechnet:

²⁸ STEPHEN, Journ. Chem. Soc. London 127, 1925, S. 1874.

²⁹ Liebigs Ann. 347, 1906, S. 353.

Anfangskonzentration an 4-Methyl-benzalchlorid = 0·013.

Temperatur: 25°; Lösungsmittel: verd. Azeton (1:1).

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
30	30·8	0·0122
60	48·8	0·0111
90	63·22	0·0111

im Mittel: $k = 0·0114$.

Anfangskonzentration an 4-Methyl-benzalchlorid = 0·011.

Temperatur: 35·4°; Lösungsmittel: verd. Azeton (1:1).

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
20	49·66	0·0342
30	63·9	0·0338
40	75·2	0·0348

im Mittel: $k = 0·0342$.

Aus k_{25} und $k_{35·4}$ ergibt sich für den Temperaturkoeffizient: $\alpha = 0·0459$; daraus errechnet sich für $k_{50} = 0·160$; Halbwertszeit = 4·3.

Anfangskonzentration an 4-Methyl-benzalchlorid = 0·0215.

Temperatur: 50°; Lösungsmittel: verd. Azeton (2:5).

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
60	26·55	0·00513
120	45·3	0·00502
210	66·4	0·00518

im Mittel: $k = 0·00511$.

Halbwertszeit = 135.

2, 4, 6 - T r i m e t h y l - b e n z a l c h l o r i d.

Dieses bisher nicht beschriebene Derivat wurde aus dem 2, 4, 6-Trimethylbenzaldehyd³⁰ hergestellt, doch muß wegen seiner leichten Zersetzlichkeit bei Gegenwart von Wasser die Reinigung unter Ausschluß von Wasser vorgenommen werden, nämlich durch wiederholte fraktionierte Vakuumdestillation. Die Ausbeute betrug 85% d. Th.

0·1364 g Substanz gaben 0·1919 g AgCl (CARIUS).

$C_{10}H_{12}Cl_2$. Gef. Cl 34·8%.

Ber. Cl 34·93%.

Bei der Vakuumdestillation wurde eine schwer bewegliche Flüssigkeit erhalten, welche durch Abkühlung zum Erstarren ge-

³⁰ GATTERMANN, Liebigs Ann. 347, 1906, S. 374.

bracht werden konnte. Die Kristalle wurden aus Methanol umkristallisiert. 2, 4, 6-Trimethyl-benzalchlorid kristallisiert in farblosen Kristallen vom Schmp. 37° und zeigt den Sdp. 13 mm: 139 bis 140° . Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, auch die angegebene Kristallisation aus Methanol kann nur unter großen Substanzverlusten durch starkes Abkühlen der Lösung vorgenommen werden. Das Lösungsmittel muß völlig wasserfrei sein, da sonst teilweise Verseifung eintritt.

Die Oxydation des verseiften Trimethyl-benzalchlorides mit Permanganat geht nicht glatt vor sich, da anscheinend auch die Methylgruppen angegriffen werden. Am zweckmäßigsten erwies sich die Oxydation mit gefällttem Silberoxyd und verd. Kalilauge. Nach Filtration und Ansäuern des Filtrates mit sehr verd. Salpetersäure wurden 70% d. Th. an 2, 4, 6-Trimethylbenzoesäure vom Schmp. 146° erhalten.

2, 4, 6-Trimethyl-benzalchlorid verseift bei 50° mit verd. Azeton (1 : 1) augenblicklich. Eine Erniedrigung der Temperatur auf 0° konnte zur Bestimmung des Umsatzes wegen der geringen Löslichkeit bei dieser Temperatur nicht angewandt werden. Es wurde daher nicht wie bisher mit einem Gemisch gleicher Volumteile Azeton und Wasser verseift, sondern mit einem solchen von 20 cm^3 Wasser in 50 cm^3 Azeton, wobei leicht meßbare Umsätze erhalten wurden. Um nun die Verseifungsgeschwindigkeit des Trimethyl-benzalchlorides einigermaßen mit der der vorher beschriebenen Produkte vergleichen zu können, ist ja früher auch 4-Methyl-benzalchlorid mit einem verd. Azeton (2 : 5) verseift worden.

Verseifung: Anfangskonzentration an 2, 4, 6-Trimethyl-benzalchlorid = $0\cdot013$
Temperatur: 50° ; Lösungsmittel: verd. Azeton (2 : 5).

t	x	k
20	65·61	0·0533
30	79·7	0·0530
40	88·1	0·0531

im Mittel: $k = 0\cdot0531$.
Halbwertszeit = 12

Die Dauer des 50%igen Umsatzes bei der Verseifung mit verd. Azeton (1 : 1) bei 50° , errechnet sich durch Vergleich mit den Werten des 4-Methyl-benzalchlorides zu 0·4.