

Die reine Verbindung ist farblos. Schmp. 80—81°. Sie verfärbt sich schon beim Aufbewahren an der Luft.

5.186 mg Stbst.: 13.445 mg CO₂, 2.590 mg H₂O.
C₁₅H₁₄O₂N₂ (254.1). Ber. C 70.83, H 5.55, N 11.02. Gef. C 70.95, H 5.61, N 10.89.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon des *O*-Benzoyl-glykolaldehyds.

0.3 g Aldehyd wurden mit 0.4 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 30 ccm Alkohol und 3 ccm Eisessig vermischt. Nach einiger Zeit begann die Krystallisation des gelben Hydrazons, während die roten Nadeln des Hydrazins allmählich verschwanden. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde nach etwa 30 Min. kurz aufgeköcht. Rohprodukt 0.55 g. Die Substanz ist schwer löslich in Alkoholen und 50-prcz. Essigsäure, leicht in heißem Eisessig. Zur Reinigung kocht man mit 50-prcz. Essigsäure und gibt in kleinen Portionen Eisessig bis zur Lösung der Substanz hinzu. Beim Abkühlen fallen dunkelgelbe prismatische Krystalle, die bei 185° ohne Zersetzung zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmelzen.

5.074 mg Stbst.: 9.755 mg CO₂, 1.630 mg H₂O. — 2.043 mg Stbst.: 0.285 ccm N (22.5°, 761 mm).

C₁₈H₁₂O₆N₄ (344.1). Ber. C 52.31, H 3.51, N 16.28. Gef. C 52.46, H 3.60, N 16.12.

43. Matti Herman Palomaa: Studien über ätherartige Verbindungen, XXIV. Mitteil.*): Synthese und Reaktionsgeschwindigkeit höherer Äthersäuren. (Mitbearbeitet von Saara Lehtimäki und Aili Valkola.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]
(Eingegangen am 30. Dezember 1940.)

Von den Äthersäuren mit normaler Atomkette und endständiger Methoxygruppe, CH₃·C·[CH₂]_n·CO₂·H, wurden früher die niederen Homologen mit n=1 bis n=4 untersucht¹⁾. Dabei wurde die Ausnahmestellung der β-Verbindungen mit n=2 oder mit dem gegenseitigen Abstand 1—5 der Sauerstoffatome in der Kette wiederum bestätigt, und zwar sowohl in bezug auf die Geschwindigkeit der Veresterung k_e als auch auf die der sauren Verseifung der Methylester k_v, welche beide Größen für diese Stellung ein ausgeprägtes relatives Minimum aufweisen. Die Temperaturkoeffizienten sind für die Veresterung und Esterverseifung in saurer Lösung gewöhnlich ~2.5. Dementsprechend weichen die Aktivierungswärmen nur wenig voneinander ab. Die Differenzen kommen den Fehlergrenzen nahe. Nach den bisherigen Ergebnissen ist das Vorkommen der Minima unabhängig von den Lösungsmitteln, was dafür spricht, daß die Minima von innermolekularen Faktoren bedingt sind. Von diesem Gesichtspunkt aus war die Frage von Interesse, ob der Sauerstoff in höheren Stellungen der Atomkette weitere relative Minima der Reaktivität hervorruft.

*) XXIII. Mitteil.: Palomaa, Salmi u. Korte, B. 72, 790 [1939].

¹⁾ B. 71, 480 [1938]; daselbst Schrifttum.

Um diese Frage in gewissem Maße entscheiden zu können, haben wir die Äthersäuren von ϵ -Methoxycaprönsäure ($n=5$) bis δ -Methoxypelargon-säure ($n=8$) synthetisiert. Als Ausgangsmaterial diente das Trimethylenglykol²⁾, das in den Monomethyläther³⁾ und weiter in Methyl-3-chlorpropyl-äther⁴⁾ verwandelt wurde. Von diesem Chloräther ausgehend wurden die Monomethyläther der höheren Glykole und die entsprechenden Chloräther in früher angegebener Weise gewonnen⁵⁾. Die Herstellung der gewünschten Äthersäuren geschah danach mit Hilfe von Kaliumcyanid oder der Malon-estersynthese.

Die Bestimmung der Geschwindigkeit der Veresterung k_e und der Verseifung k_v haben wir in äquimolekularem Gemisch von Wasser und Methylalkohol, das Salzsäure als Katalysatorsäure enthielt, bei 25° und 35° nach dem früher beschriebenen Verfahren ausgeführt⁶⁾. Die Geschwindigkeits-Konstanten, nach den Formeln $k_e + k_v = (1/t) \ln[a/(a-x-x/K)]$ und $K = k_e/k_v$ und mit 1 Minute als Zeiteinheit berechnet und auf n -HCl bezogen, sind in der Tafel 1 zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch die Zahlen für die niederen Homologen angegeben.

Tafel 1.

$\text{Reaktion: } \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H} + \text{CH}_3 \cdot \text{OH} \xrightleftharpoons[k_v]{k_e} \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$								
	$k_e^{25} \times 10^4$	$k_v^{25} \times 10^4$	K	$k_e^{35} \times 10^4$	$k_v^{35} \times 10^4$	K	k_e^{35}/k_e^{25}	k_v^{35}/k_v^{25}
$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_1 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3)$	94.5	31.2	3.05	229	75.4	3.03	2.44	2.42 ^{a)}
$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3)$	46.8	8.52	5.48	110	22.6	4.96	2.36	2.66 ^{a)}
$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3)$	117	24.0	4.88	254	55.9	4.54	2.17	2.33 ^{a)}
$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3)$	129	25.5	5.06	280	57.6	4.86	2.17	2.26 ^{a)}
$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3)$	131	24.2	5.42	283	57.6	5.16	2.16	2.38
$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3)$	132	25.2	5.22	287	56.8	5.08	2.17	2.26 ^{a)}
$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3)$	131	27.0	4.94	276	58.9	4.68	2.10	2.18
$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3)$	131	26.0	5.03	271	59.6	4.54	2.07	2.29

In den Grenzen $n=1$ und $n=8$ kommt ein ausgeprägtes Minimum nur einmal hervor, nämlich bei der β -Verbindung mit $n=2$ oder beim Abstand 1—5 der Sauerstoffatome in der Kette. Es ist zu bemerken, daß in der Oxal-säure-Reihe erst bei der Sebacinsäure, also beim Abstand 1—12, eine erhebliche Verminderung der Geschwindigkeits-Größen beobachtet wurde⁷⁾.

In der Tafel 2 sind zwei vollkommen unabhängige Versuchsreihen (A) und die Größen für eine Anzahl Fettsäuren (B) wiedergegeben. Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie oben.

²⁾ Ein Präparat der Firma The Ohio chemical & manufacturing Co., Cleveland, O., wurde durch Vakuumdestillation gereinigt.

³⁾ Dissertat. Helsinki 1908; B. **35**, 3299 [1902]; **42**, 3873 [1909].

⁴⁾ B. **64**, 798 [1931].

⁵⁾ B. **64**, 1606 [1931]; **71**, 574 [1938].

⁶⁾ B. **68**, 891 [1935]; **69**, 1352 [1936]. Im allgemeinen Mittelwerte aus zwei oder mehreren unabhängigen Versuchs-Reihen.

⁷⁾ Ann. Acad. Scient. fenn. [A] **10**, Nr. 16 [1917]. Wir hoffen die Bestimmungen nochmals unter vergleichbaren Bedingungen ausführen zu können.

Tafel 2.

	$k_e^{25} \times 10^4$	$k_v^{25} \times 10^4$	K	$k_e^{35} \times 10^4$	$k_v^{35} \times 10^4$	K	k_e^{35}/k_e^{25}	k_v^{35}/k_v^{25}
A.								
$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3)$	45.8	8.4	5.42	108	22.0	4.88	2.36	2.61 ⁸⁾
	47.1	8.5	5.54	112	22.5	4.98	2.38	2.65 ⁹⁾
B.								
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3)$	221	44.5	5.00	484	102	4.74	2.19	2.31
$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_1 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3)$. . .	221	42.3	5.24	493	98.5	5.01	2.20	2.36
$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3)$. . .	122	23.9	5.11	274	56.3	4.86	2.24	2.35 ⁹⁾
	121	24.5	4.80	268	58.5	4.30	2.21	2.39 ⁸⁾
$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3)$. . .	133	25.4	5.24	294	61.7	4.76	2.21	2.44
$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3)$. . .	134	24.9	5.40	295	59.5	4.96	2.20	2.39
$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3)$. . .	125	22.5	5.51	272	54.1	5.02	2.18	2.39

Auf Grund der unabhängigen Parallelbestimmungen in der Tafel 2 für *n*-Buttersäure kann die Unsicherheit der Zahlenangaben auf $\leq 4\%$ geschätzt werden. Nach diesem Maßstab zu urteilen kommt auch bei den normalen Fettsäuren ein relatives Reaktionsminimum vor, nämlich bei der *n*-Buttersäure mit dem gegenseitigen Abstand 1—5 der Sauerstoffatome und der Methylgruppe. Das Minimum ist weniger ausgeprägt als bei den Äthersäuren indem nach steilem Abfall ein sehr flaches Ansteigen folgt. Dies ist auch verständlich, denn es handelt sich bei Verlängerung der Kette um den Übergang $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2$, also um eine verhältnismäßig kleine Veränderung.

Nach A. Michael¹⁰⁾ ist der Einfluß in der Stellung 4 seiner Stellungs-skala von untergeordneter Bedeutung und soll diese Stellung deshalb räumlich in der Atomkette entfernt liegen. Nach unseren quantitativen Messungen ist der Einfluß der Substituenten in entsprechender Stellung groß und folglich die räumliche Entfernung von der Angriffstelle der Reaktion umgekehrt klein. Der Einfluß ist jedoch ein verschiedener. Die Größen der Art A werden für diese Stellung stark herabgesetzt, was ein mehr oder weniger tiefes Minimum zur Folge hat, wogegen die der Art B erhöht werden und bisweilen ein schwaches Maximum aufweisen. Eine einfache Erklärung liegt in der Annahme, daß eine innermolekulare Sättigung durch Nebenvale n zringe stattfindet¹¹⁾. Die ungewöhnliche Veresterungsgeschwindigkeit der niederen Fettsäuren wurde neulich von Smith¹²⁾ durch die Ringhypothese gedeutet.

Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung der höheren Äthersäuren aus Methyl- ω -chloralkyl-äthern, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{Cl}$, unter Anwendung von Kaliumcyanid oder Natriummalonester geschah in üblicher Weise, wobei jedoch zur Beförderung der Reaktion dem Reaktionsgemisch etwas Kaliumjodid zugesetzt wurde¹³⁾.

⁸⁾ B. 68, 888, 892 [1935].

⁹⁾ B. 69, 1353 [1936].

¹⁰⁾ Journ. prakt. Chem. (N. F.) 60, 331 [1899]; F. Henrich, Theorien der organischen Chemie, Braunschweig 1912, S. 342.

¹¹⁾ Ann. Acad. Scient. fenn. [A] 4, Nr. 2 [1913] (C. 1913 II, 1956); B. 69, 1349 [1936].

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 61, 259—260 [1939]; 62, 1139 [1940].

¹³⁾ B. 64, 799 [1931].

Die Synthese der ϵ -Methoxycapronsäure und ζ -Methoxyheptylsäure und die kinetischen Messungen mit diesen Säuren wurden von Frl. Saara Lehtimäki und die die zwei höheren; bisher unbekannten Säuren, die η -Methoxycaprylsäure und die θ -Methoxypelargonsäure, betreffenden Versuche, von Frl. Aili Valkola ausgeführt. Vergleichshalber wurde die β -Methoxypropionsäure nochmals untersucht.

ϵ -Methoxycapronsäurenitril, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CN}$: Aus 19.5 g Methyl-[5-chlor-amy]-äther, 16.5 g Kaliumnatriumcyanid, 180 ccm Methylalkohol und etwas Kaliumjodid beim längeren Kochen (24 Std.) bereitet und durch 2-malige Vakuumdestillation gereinigt wurde das Nitril in einer Ausbeute von 12.8 g oder 56.2% d. Th. analysenrein gewonnen. $\text{Sdp}_{2.5} 76-78^\circ$; $d_4^{20} 0.90875$. — $n_D^{20} 1.42544$. — $M_D 35.80$ (ber. 35.94).

0.1725 g Sbst.: 0.4181 g CO_2 , 0.1617 g H_2O . — 0.1623 g Sbst.: 17.2 ccm N (763 mm, 17.5°).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}$. Ber. C 66.09, H 10.31, N 11.02. Gef. C 66.10, H 10.49, N 11.21.

Das Nitril ist früher von Clarke¹⁴⁾ und von Harrower¹⁵⁾ vom Penta-methylen dibromid ausgehend synthetisiert worden. $\text{Sdp}_{23} 98-102^\circ$ (H.), 213—215° (C.).

ϵ -Methoxycapronsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$: Aus dem Nitril (10 g) wurde die Säure durch Verseifen mit methylalkohol. Kaliumhydroxyd in einer Ausbeute von 82.4% (9 g) gewonnen. $\text{Sdp}_{5-6} 131-132^\circ$ (Nach Harrower¹⁵⁾), 1. c. $\text{Sdp}_{15} 140-142^\circ$. $d_4^{20} 1.0093$. — $n_D^{20} 1.43241$, $n_D^{20} 1.43472$, $n_D^{20} 1.44006$, $n_D^{20} 1.44459$. $M 37.58$ (ber. 37.53), $M_D 37.76$ (37.71), $M_p 38.16$ (38.10), $M_f 38.50$ (38.44).

0.1723 g Sbst.: 0.3617 g CO_2 , 0.1520 g H_2O . — 0.1429 g Sbst. verbr. 29.15 ccm 0.03342-n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$, ber. für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$ 29.27 ccm.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 57.49, H 9.66. Gef. C 57.25, H 9.87.

25° $k_e + k_v$ 0.01552, K 5.42; 35° $k_e + k_v$ 0.03406, K 5.16.

ζ -Methoxyheptylsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{CO}_2\text{H}$: Diese Säure wurde aus Methyl-[5-chlor-amy]-äther durch Malonester-Synthese bereitet. Nach 2-maliger Vakuumdestillation erhielten wir aus 27.5 g Chloräther 14.5 g oder 45.3% d. Th. analysenreine Substanz. $\text{Sdp}_{16-17} 160-162^\circ$. — $d_4^{20} 0.9922$. — $n_D^{20} 1.43539$, $n_D^{20} 1.43774$, $n_D^{20} 1.44302$, $n_D^{20} 1.44764$. — $M_a 42.14$ (ber. 42.13), $M_D 42.34$ (42.32). $M_p 42.79$ (42.77), $M_f 45.17$ (43.15).

0.1389 g Sbst.: 0.3328 g CO_2 , 0.1269 g H_2O . — 0.0930 g Sbst. verbr. 17.28 ccm 0.03342-n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$, ber. für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$ 17.38 ccm.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 60.23, H 10.07. Gef. C 60.06, H 10.22.

25° $k_e + k_v$ 0.01542, K 5.06; 35° $k_e + k_v$ 0.03398, K 5.12¹⁶⁾.

Harrower¹⁵⁾ hat 4.5 g dieser Säure vom $\text{Sdp}_{12} 155-166^\circ$ erhalten.

Monomethyläther des Heptamethylenglykols, 1-Methoxyheptanol-(7), $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{OH}$: Der Methyl-[5-chlor-amy]-äther war aus 1-Methoxy-pentanol-(5) mit Hilfe von Thionyl-chlorid und Pyridin ge-

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **103**, 1703 [1913].

¹⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **1931**, 2048.

¹⁶⁾ Eine zweite Versuchsreihe (T. A. Siitonen) ergab: 25° $k_e + k_v$ 0.01587, K 5.37, woraus $k_e^{25} \times 10^4$ 134, $k_v^{25} \times 10^4$ 24.9; 35° $k_e + k_v$ 0.0348, K 4.99, $k_e^{35} \times 10^4$ 290, $k_v^{35} \times 10^4$ 58, k_e^{35}/k_e^{25} 2.17, k_v^{35}/k_v^{25} 2.23.

wonnen. Ausbeute durchschnittlich 52% d. Theorie. Die Reaktion des Chloräthers mit scharf getrockneten Magnesiumspänen¹⁷⁾ wurde durch Zugabe von etwa 1 ccm Äthylbromid und einige Körnchen Aluminiumchlorid¹⁸⁾ eingeleitet und unterstützt. Der gesuchte Ätheralkohol wurde durch Einleiten von Äthylenoxyd ziemlich langsam gebildet und schließlich durch Vakuumdestillation bei 4 mm als wasserhelle, zwischen 102—108° siedende Flüssigkeit erhalten. Ausb. 47—53% d. Theorie. Sdp.₃ 96—97°. — d_4^{20} 0.9040. — n_D^{20} 1.43332, n_D^{20} 1.43574, n_D^{20} 1.44104. — M_a 42.04 (ber. 42.12), M_D 42.24 (42.31), M_p 42.69 (42.75).

0.2488 g Subst.: 0.5974 g CO₂, 0.2700 g H₂O.

C₈H₁₈O₂. Ber. C 65.69, H 12.41. Gef. C 65.50, H 12.15.

Früher bekannt: Dimethyl- und Diäthyläther (Hamonet, Dionneau).

Methyl-[7-chlor-heptyl]-äther, CH₃.O.[CH₂]₇.Cl: Aus der vorigen Verbindung mit Thionylchlorid und Pyridin in verhältnismäßig guter Ausbeute (67% d. Th.) gewonnen. Sdp._{6.5} 77—78°. — d_4^{20} 0.9470. — n_D^{20} 1.43510, n_D^{20} 1.43752, n_D^{20} 1.44293. — M_a 45.36 (ber. 45.44), M_D 45.58 (45.65), M_p 46.07 (46.15). Früher nicht dargestellt.

η -Methoxycaprylsäurenitril, CH₃.O.[CH₂]₇.CN: Aus 17.5 g des vorigen Chloräthers, 15 g Kaliumcyanid, 5 g Kaliumjodid und 50 ccm absol. Äthylalkohol wurden nach längerem Kochen (65 Stdn.) 12 g Nitril (66% d. Th.) vom Sdp.₆₋₇ 92—108° erhalten. Sdp._{6.5} 107—108° — d_4^{20} 0.8982 — n_D^{20} 1.43109, n_D^{20} 1.43357, n_D^{20} 1.43902. — M_a 44.72 (ber. 44.94), M_D 44.94 (45.20), M_p 45.44 (45.76). Früher nicht dargestellt.

η -Methoxycaprylsäure, CH₃.O.[CH₂]₇.CO₂H: 15 g Nitril, in 12 ccm Methylalkohol gelöst, wurden in 15 g Kaliumhydroxyd, gelöst in 15 ccm Wasser, unter Erwärmen eingetropft, bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht (Siedesteine!), dann Kohlendioxyd eingeleitet, zur Trockne gedampft, Wasser zugefügt und nochmals eingedampft und schließlich die Säure durch Phosphorsäure freigemacht. Ausb. 8 g reiner Äthersäure (49.7% d. Th.). Sdp.₃ 144—145°. Schmp. + 7°. — d_4^{20} 0.9795. — n_D^{20} 1.43855, n_D^{20} 1.44085, n_D^{20} 1.44624. — M_a 46.72 (ber. 46.72), M_D 46.93 (46.94), M_p 47.43 (47.44).

0.1276 g Subst. verbr. 21.77 ccm 0.03342-n. Ba(OH)₂, ber. für C₉H₁₈O₃ 21.93 ccm. 25° k_e + k_v 0.01573; K 4.94. 35° k_e + k_v 0.03346; K 4.68.

ϑ -Methoxypelargonsäure, CH₃.O.[CH₂]₈.CO₂H: Aus 25 g Methyl-[7-chlorheptyl]-äther erhielten wir durch Malonester-Synthese 12 g (45.5% d. Th.) Methoxypelargonsäure als farblose Flüssigkeit. Sdp.₁ 146—147°. — Schmp. + 10°. — d_4^{20} 0.9644 — n_D^{20} 1.43950, n_D^{20} 1.44191, n_D^{20} 1.44726. — M_a 51.37 (ber. 51.32), M_D 51.61 (51.56), M_p 52.15 (52.11).

0.1060 g Subst. verbr. 16.70 ccm 0.03342-n. Ba(OH)₂, ber. für C₁₀H₂₀O₃ 16.85 ccm. 25° k_e + k_v 0.01569; K 5.03. 35° k_e + k_v 0.03303; K 4.54.

¹⁷⁾ B. **63**, 1991 [1930]; **64**, 1607 [1931].

¹⁸⁾ Vergl. Hufferd, C. **1927** II, 1240.