

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

5.186 mg Sbst.: 13.445 mg CO<sub>2</sub>, 2.590 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (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 aufgekocht. Rohprodukt 0.55 g. Die Substanz ist schwer löslich in Alkoholen und 50-prez. Essigsäure, leicht in heißem Eisessig. Zur Reinigung kocht man mit 50-prez. 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 Sbst.: 9.755 mg CO<sub>2</sub>, 1.630 mg H<sub>2</sub>O. — 2.043 mg Sbst.: 0.285 ccm N (22.5°, 761 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (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, CH<sub>3</sub>.O.[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.CO<sub>2</sub>.H, wurden früher die niederen Homo'ogen mit n=1 bis n=4 untersucht<sup>1)</sup>. 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<sub>e</sub> als auch auf die der sauren Verseifung der Methylester k<sub>v</sub>, 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].

<sup>1)</sup> B. 71, 480 [1938]; daselbst Schrifttum.

Um diese Frage in gewissem Maße entscheiden zu können, haben wir die Äthersäuren von  $\epsilon$ -Methoxycapronsäure ( $n=5$ ) bis  $\delta$ -Methoxypelargonsäure ( $n=8$ ) synthetisiert. Als Ausgangsmaterial diente das Trimethylen-glykol<sup>2)</sup>, das in den Monomethyläther<sup>3)</sup> und weiter in Methyl-3-chlorpropyl-äther<sup>4)</sup> verwandelt wurde. Von diesem Chloräther ausgehend wurden die Monomethyläther der höheren Glykole und die entsprechenden Chloräther in früher angegebener Weise gewonnen<sup>5)</sup>. 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 beschriebenem Verfahren ausgeführt<sup>6)</sup>. 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.

Reaktion: $\text{CH}_3\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightleftharpoons[k_v]{k_e} \text{CH}_3\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$k_e^{25} \times 10^4$	$k_v^{25} \times 10^4$	K	$k_e^{35} \times 10^4$	$k_v^{35} \times 10^4$	K	$k_e^{35}/k_e^{25}$	$k_v^{35}/k_v^{25}$
$\text{CH}_3\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_1 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3)$	94.5	31.2	3.05	229	75.4	3.03	2.44	2.42 <sup>6)</sup>
$\text{CH}_3\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3)$	46.8	8.52	5.48	110	22.6	4.96	2.36	2.66 <sup>6)</sup>
$\text{CH}_3\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3)$	117	24.0	4.88	254	55.9	4.54	2.17	2.33 <sup>6)</sup>
$\text{CH}_3\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3)$	129	25.5	5.06	280	57.6	4.86	2.17	2.26 <sup>6)</sup>
$\text{CH}_3\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3)$	131	24.2	5.42	283	57.6	5.16	2.16	2.38
$\text{CH}_3\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3)$	132	25.2	5.22	287	56.8	5.08	2.17	2.26 <sup>6)</sup>
$\text{CH}_3\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3)$	131	27.0	4.94	276	58.9	4.68	2.10	2.18
$\text{CH}_3\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3)$	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  $\beta$ -Verbindung mit  $n=2$  oder beim Abstand 1—5 der Sauerstoffatome in der Kette. Es ist zu bemerken, daß in der Oxalsäure-Reihe erst bei der Sebacinsäure, also beim Abstand 1—12, eine erhebliche Verminderung der Geschwindigkeits-Größen beobachtet wurde<sup>7)</sup>.

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.

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

<sup>3)</sup> Dissertat. Helsinki 1908; B. 35, 3299 [1902]; 42, 3873 [1909].

<sup>4)</sup> B. 64, 798 [1931].

<sup>5)</sup> B. 64, 1606 [1931]; 71, 574 [1938].

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

<sup>7)</sup> 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 47.1	8.4 8.5	5.42 5.54	108 112	22.0 22.5	4.88 4.98	2.36 2.38	2.61 <sup>8)</sup> 2.65 <sup>9)</sup>
--	--------------	------------	--------------	------------	--------------	--------------	--------------	--

B.

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3) \dots \dots \dots$	221	44.5	5.00	484	102	4.74	2.19	2.31
$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_1 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3) \dots \dots \dots$	221	42.3	5.24	493	98.5	5.01	2.20	2.36
$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3) \dots \dots \dots$	122	23.9	5.11	274	56.3	4.86	2.24	2.35 <sup>8)</sup>
	121	24.5	4.80	268	58.5	4.30	2.21	2.39 <sup>8)</sup>
$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3) \dots \dots \dots$	133	25.4	5.24	294	61.7	4.76	2.21	2.44
$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3) \dots \dots \dots$	134	24.9	5.40	295	59.5	4.96	2.20	2.39
$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{H}, \text{CH}_3) \dots \dots \dots$	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. Michael<sup>10)</sup> 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 Angriffsstelle 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 Nebenvalenzringe stattfindet<sup>11)</sup>. Die ungewöhnliche Veresterungsgeschwindigkeit der niederen Fettsäuren wurde neulich von Smith<sup>12)</sup> durch die Ringhypothese gedeutet.

### Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung der höheren Äthersäuren aus Methyl- $\omega$ -chloralkyläthern,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{Cl}$ , unter Anwendung von Kaliumcyanid oder Natriummalonester geschah in üblicher Weise, wobei jedoch zur Beförderung der Reaktion dem Reaktionsgemisch etwas Kaliumjodid zugesetzt wurde<sup>13)</sup>.

<sup>8)</sup> B. **68**, 888, 892 [1935].

<sup>9)</sup> B. **69**, 1353 [1936].

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

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

<sup>12)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 259—260 [1939]; **62**, 1139 [1940].

<sup>13)</sup> B. **64**, 799 [1931].

Die Synthese der  $\epsilon$ -Methoxycapronsäure und  $\zeta$ -Methoxyheptylsäure und die kinetischen Messungen mit diesen Säuren wurden von Fr. Saara Lehtimäki und die die zwei höheren, bisher unbekannten Säuren, die  $\eta$ -Methoxycaprylsäure und die  $\vartheta$ -Methoxypelargonsäure, betreffenden Versuche, von Fr. Aili Valkola ausgeführt. Vergleichshalber wurde die  $\beta$ -Methoxypropionsäure nochmals untersucht.

$\epsilon$ -Methoxycapronsäurenitril,  $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{CN}$ : Aus 19.5 g Methyl-[5-chlor-amy1]-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. Sdp.<sub>2.5</sub> 76—78°;  $d_4^{20}$  0.90875. —  $n_D^{20}$  1.42544. —  $M_D$  35.80 (ber. 35.94).

0.1725 g Sbst.: 0.4181 g  $\text{CO}_2$ , 0.1617 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 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 Clarke<sup>14)</sup> und von Harrower<sup>15)</sup> vom Penta-methylendibromid ausgehend synthetisiert worden. Sdp.<sub>23</sub> 98—102° (H.), 213—215° (C.).

$\epsilon$ -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. Sdp.<sub>5—6</sub> 131—132° (Nach Harrower<sup>15)</sup>, 1. c. Sdp.<sub>15</sub> 140—142°.  $d_4^{20}$  1.0093. —  $n_D^{20}$  1.43241,  $n_D^{20}$  1.43472,  $n_B^{20}$  1.44006,  $n_\gamma^{20}$  1.44459. M 37.58 (ber. 37.53),  $M_D$  37.76 (37.71),  $M_\beta$  38.16 (38.10),  $M_\gamma$  38.50 (38.44).

0.1723 g Sbst.: 0.3617 g  $\text{CO}_2$ , 0.1520 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 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.

$\zeta$ -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-amy1]-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. Sdp.<sub>16—17</sub> 160—162°. —  $d_4^{20}$  0.9922. —  $n_D^{20}$  1.43539,  $n_D^{20}$  1.43774,  $n_B^{20}$  1.44302,  $n_\gamma^{20}$  1.44764. —  $M_\alpha$  42.14 (ber. 42.13),  $M_D$  42.34 (42.32).  $M_\beta$  42.79 (42.77),  $M_\gamma$  45.17 (43.15).

0.1389 g Sbst.: 0.3328 g  $\text{CO}_2$ , 0.1269 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 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 5.12<sup>16)</sup>.

Harrower<sup>15)</sup> hat 4.5 g dieser Säure vom Sdp.<sub>12</sub> 155—166° 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-amy1]-äther war aus 1-Methoxy-pentanol-(5) mit Hilfe von Thionyl-chlorid und Pyridin ge-

<sup>14)</sup> Journ. chem. Soc. London **103**, 1703 [1913].

<sup>15)</sup> Journ. chem. Soc. London **1931**, 2048.

<sup>16)</sup> 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 Magnesiumspänen<sup>17)</sup> wurde durch Zugabe von etwa 1 ccm Äthylbromid und einige Körnchen Aluminiumchlorid<sup>18)</sup> 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.  $\mathbf{8}$  96—97°. —  $d_4^{\infty}$  0.9040. —  $n_a^{\infty}$  1.43332,  $n_D^{\infty}$  1.43574,  $n_B^{\infty}$  1.44104. —  $M_a$  42.04 (ber. 42.12),  $M_D$  42.24 (42.31),  $M_B$  42.69 (42.75).

0.2488 g Sbst.: 0.5974 g  $\text{CO}_2$ , 0.2700 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$ . 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**,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{Cl}$ : Aus der vorigen Verbindung mit Thionylchlorid und Pyridin in verhältnismäßig guter Ausbeute (67% d. Th.) gewonnen. Sdp.<sub>6.5</sub> 77—78°. —  $d_4^{\infty}$  0.9470. —  $n_a^{\infty}$  1.43510,  $n_D^{\infty}$  1.43752,  $n_B^{\infty}$  1.44293. —  $M_a$  45.36 (ber. 45.44),  $M_D$  45.58 (45.65),  $M_B$  46.07 (46.15). Früher nicht dargestellt.

**$\eta$ -Methoxycaprylsäurenitril**,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CN}$ : Aus 17.5 g des vorigen Chloräthers, 15 g Kaliumcyanid, 5 g Kaliumjodid und 50 ccm absol. Äthylalkohol wurden nach längerem Kochen (65 Std.) 12 g Nitril (66% d. Th.) vom Sdp.<sub>6.7</sub> 92—108° erhalten. Sdp.<sub>6.5</sub> 107—108° —  $d_4^{\infty}$  0.8982 —  $n_a^{\infty}$  1.43109,  $n_D^{\infty}$  1.43357,  $n_B^{\infty}$  1.43902. —  $M_a$  44.72 (ber. 44.94),  $M_D$  44.94 (45.20),  $M_B$  45.44 (45.76). Früher nicht dargestellt.

**$\eta$ -Methoxycaprylsäure**,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ : 15 g Nitril, in 12 ccm Methylalkohol gelöst, wurden in 15 g Kaliumhydroxyd, gelöst in 15 ccm Wasser, unter Erwärmung 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.  $\mathbf{8}$  144—145°. Schmp. + 7°. —  $d_4^{\infty}$  0.9795. —  $n_a^{\infty}$  1.43855,  $n_D^{\infty}$  1.44085,  $n_B^{\infty}$  1.44624. —  $M_a$  46.72 (ber. 46.72),  $M_D$  46.93 (46.94),  $M_B$  47.43 (47.44).

0.1276 g Sbst. verbr. 21.77 ccm 0.03342-*n*.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$  21.93 ccm. 25°  $k_e + k_v$  0.01573; K 4.94. 35°  $k_e + k_v$  0.03346; K 4.68.

**$\eta$ -Methoxypelargonsäure**,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ : Aus 25 g Methyl-[7-chlorheptyl]-äther erhielten wir durch Malonester-Synthese 12 g (45.5% d. Th.) Methoxypelargonsäure als farblose Flüssigkeit. Sdp.<sub>1</sub> 146—147°. — Schmp. + 10°. —  $d_4^{\infty}$  0.9644 —  $n_a^{\infty}$  1.43950,  $n_a^{\infty}$  1.44191,  $n_B^{\infty}$  1.44726. —  $M_a$  51.37 (ber. 51.32),  $M_D$  51.61 (51.56),  $M_B$  52.15 (52.11).

0.1060 g Sbst. verbr. 16.70 ccm 0.03342-*n*.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$  16.85 ccm. 25°  $k_e + k_v$  0.01569; K 5.03. 35°  $k_e + k_v$  0.03303; K 4.54.

<sup>17)</sup> B. **63**, 1991 [1930]; **64**, 1607 [1931].

<sup>18)</sup> Vergl. Hufford, C. **1927** II, 1240.