

**5. Horst Böhme und Werner Schürhoff: Über die Hydrolyse organischer Halogenverbindungen in Gemischen von Wasser mit Dioxan, Tetrahydrofuran, Äthylenglykol-dimethyläther und  $\beta,\beta'$ -Dimethoxy-diäthyläther**

[Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn]

(Eingegangen am 17. Juni 1950)

Die Hydrolyse von Chlor-diphenyl-methan, Chlor-methyl-phenyl-methan, Methansulfochlorid, Chlorameisensäure-äthylester und Benzoylechlorid wird gemessen in verschiedenen zusammengesetzten Gemischen von Wasser und damit in allen Verhältnissen mischbaren Äthern. Die Dielektrizitätskonstanten (DK) der Gemische mit Wassergehalten bis zu 70% werden experimentell bestimmt. Es ergibt sich, daß die Hydrolysegeschwindigkeit in erster Linie von der DK des Lösungsmittelgemisches abhängt und es wird eine empirische Funktion angegeben, die für einen mittleren Konzentrationsbereich von 5–50% Wasser gilt. Ferner wird gezeigt, daß in Medien gleicher DK einerseits die Reaktionsgeschwindigkeiten der untersuchten Halogen-Verbindungen in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen, das unabhängig von dem zur Verwendung gelangten Äther ist, und daß andererseits die zur Verwendung kommenden Äther die Hydrolysegeschwindigkeit der einzelnen Chloride in demselben Sinne beeinflussen.

Die Messung der Hydrolysegeschwindigkeiten organischer Halogenverbindungen wurde bereits mehrfach in Dioxan-Wasser-Gemischen durchgeführt<sup>1)</sup>, da hierdurch ein Ablauf der Umsetzung im homogenen System erreicht wird und durch die chemische Indifferenz des Dioxans Nebenreaktionen ausgeschlossen sind. Darüber hinaus ermöglicht die unbeschränkte Mischbarkeit des Dioxans mit Wasser die Herstellung beliebig vieler Medien mit wechselndem Wassergehalt, was insofern von Bedeutung ist, als diesem ein großer Einfluß auf die Hydrolyse-Geschwindigkeit zukommt<sup>2)</sup>. Von grundsätzlichem Interesse war nun die Klärung der Frage, ob die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei größeren Wassergehalten lediglich auf die durch diese Konzentrationserhöhung bedingte Steigerung der Umsatzmöglichkeit zurückzuführen ist, oder ob daneben andere Faktoren eine Rolle spielen, wobei in erster Linie an die Änderung der Dielektrizitätskonstanten (DK) des Mediums zu denken war.

Durch geeignete Versuchsanordnung konnte<sup>3)</sup> der Einfluß dieser beiden sich normalerweise überlagernden Effekte getrennt zur Beobachtung gebracht und dadurch einwandfrei der Nachweis geführt werden, daß die größere Reaktionsgeschwindigkeit bei höherem Wassergehalt in erster Linie von der prozentualen Zusammensetzung des Dioxan-Wasser-Gemisches abhängt und nicht durch die Erhöhung des molaren Wasserüberschusses bedingt ist. Damit war es naheliegend, einen Zusammenhang zwischen der Hydrolysegeschwindigkeit und der DK des Mediums anzunehmen, die in diesem Fall in direkter Abhängigkeit vom

<sup>1)</sup> A. R. Olson u. R. S. Halford, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2644 [1937]; D. R. Read u. W. Taylor, Journ. chem. Soc. London **1939**, 478; G. W. Beste u. L. P. Hammet, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 2481 [1940].

<sup>2)</sup> H. Böhme, B. **74**, 248 [1941].

<sup>3)</sup> H. Böhme u. H. J. Henning, Ztschr. Naturforsch. **1**, 580 [1946].

prozentualen Wassergehalt steht. H. Meerwein und K. van Emster<sup>4)</sup> hatten derartige Beziehungen schon vor längerer Zeit wahrscheinlich gemacht, als sie die Geschwindigkeit einiger Kryptiothen-Reaktionen in Lösungsmitteln mit verschiedener DK maßen. Daß nun der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und DK des Mediums beim Vorliegen von Dioxan-Wasser-Gemischen verschiedener Zusammensetzung ungleich deutlicher sichtbar wird als bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel, ist gut zu verstehen und hängt damit zusammen, daß in diesem Falle alle anderen Lösungsmitteleinflüsse, wie sie vor allem durch die Molekülstruktur bedingt sind, eliminiert werden. Zwischen den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der nach der I. Ordnung verlaufenden Hydrolysen und der DK der Dioxan-Wasser-Gemische wurde das Bestehen der Exponentialbeziehung

$$k = b \cdot \epsilon^m$$

wahrscheinlich gemacht; man erhält eine lineare Abhängigkeit, wenn man die Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gegen die Logarithmen der zugehörigen Dielektrizitätskonstanten aufträgt, da

$$\log k = \log b + m \cdot \log \epsilon$$

ist.

Wir haben diese Untersuchungen nun auf breiterer Basis fortgeführt; einerseits wurden außer Dioxan auch andere, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare Äther als Lösungsmittel verwendet, wie Tetrahydrofuran, Äthylen-glykol-dimethyläther und  $\beta,\beta'$ -Dimethoxy-diäthyläther und andererseits Halogenverbindungen mit recht unterschiedlichem chemischen Bau der Hydrolyse unterworfen.

Zunächst wurden die Dielektrizitätskonstanten der genannten Äther und ihrer Gemische mit Wasser gemessen. In den Tafeln 4–7 (S. 42/43) sind die Werte für verschiedene Temperaturen und Wassergehalte wiedergegeben. Die für Dioxan gefundenen stimmen gut mit den Angaben von G. Akerlöf und O. A. Short<sup>5)</sup> überein. Diese Autoren haben auch eine Gleichung angegeben, die die Berechnung der DK bestimmter Dioxan-Wasser-Mischungen bei verschiedenen Temperaturen erlaubt:

$$\log \epsilon = \log g - h \cdot t.$$

Hierin bedeuten  $t$  die Temperatur in Celsius-Graden und  $g$  sowie  $h$  empirische Konstanten, die für jede Wasserkonzentration verschieden sind. Aus unseren Meßwerten wurden zunächst für einige von G. Akerlöf und O. A. Short<sup>5)</sup> nicht angegebene Konzentrationen diese Konstanten berechnet. Weiter wurde geprüft, ob die Beziehung auch für die anderen untersuchten Systeme gilt, zu welchem Zweck für die übrigen Äther-Wasser-Mischungen die Konstanten  $g$  und  $h$  empirisch ermittelt wurden<sup>6)</sup>. Auch in diesen Fällen ist die Gleichung imstande, die Versuchsergebnisse innerhalb der Meßgenauigkeit wiederzugeben.

Anschließend wurde in verschieden zusammengesetzten Lösungsmittel-Wasser-Gemischen zunächst die Hydrolyse der beiden sekundären Chloride

<sup>4)</sup> B. 55, 2500 [1922]. <sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 58, 1241 [1936].

<sup>6)</sup> Die Zahlenwerte sind gleichfalls in den Tafeln 4–7 aufgeführt.

Chlor-diphenyl-methan und Chlor-methyl-phenyl-methan untersucht, da für beide auf Grund früherer Befunde<sup>3)</sup> bei 25° mit einer Hydrolysegeschwindigkeit zu rechnen war, die experimentell bequem zu verfolgen ist. Die Messung selbst erfolgte durch Titration des im Verlauf der Hydrolyse gebildeten Halogenwasserstoffs mit methylalkoholischer Kalilauge gegen Rosolsäure als Indicator. Die Verseifung von Chlor-diphenyl-methan wurde nach zwei Gesichtspunkten verfolgt; einmal im konstant zusammengesetzten Dioxan-Wasser-Gemisch bei wechselndem Verhältnis Chlorid : Wasser, zum andern Mal bei konstantem molaren Wasserüberschuß, aber in prozentual verschiedenen zusammengesetzten Dioxan-Wasser-Gemischen. Die Tafel 1 zeigt

Tafel 1. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse von Chlor-diphenyl-methan in Wasser-Dioxan-Gemischen (t = 25°)

H <sub>2</sub> O %	Molares Verhältnis Chlorid : Wasser					
	1/50	1/100	1/200	1/300	1/400	1/500
10	0.00011	0.00011	0.00011	0.00012	0.00012	0.00013
15	0.00050	0.00051	0.00052	0.00052	0.00053	0.00054
20	0.0016	0.0016	0.0016	0.0016	0.0017	0.0018
25	0.0039	0.0042	0.0043	0.0044	0.0046	0.0046
30	—	0.011	0.012	0.012	0.013	0.013
35	—	0.020	0.028	0.032	0.033	0.033
40	—	—	0.064	0.074	0.075	0.10

deutlich, daß eine Verzehnfachung des molaren Wasserüberschusses nur eine sehr geringfügige Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bedingt. Man erkennt aber andererseits, daß eine Steigerung des prozentualen Wassergehaltes des Mediums einen sehr starken Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten zur Folge hat, der sich über mehrere Zehnerpotenzen erstreckt, wie dies bereits früher bei der Hydrolyse von Benzylchlorid festgestellt worden war<sup>3)</sup>.

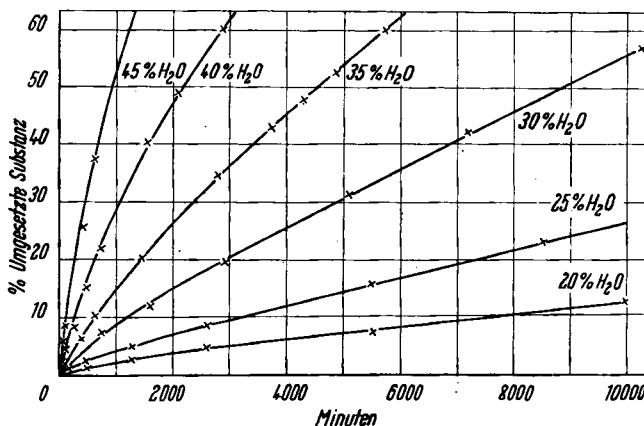
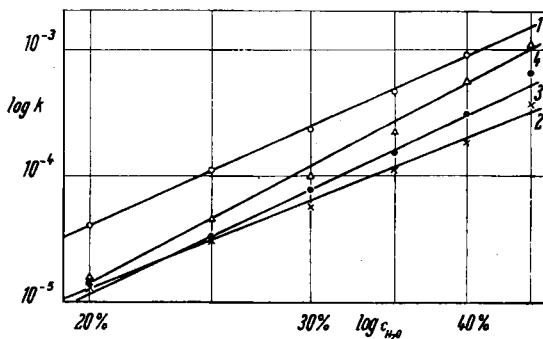


Abbildung 1. Hydrolyse von Chlor-methyl-phenyl-methan in Wasser-Glykol-dimethyläther-Gemischen; t = 25°, molares Verhältnis Chlorid : Wasser = 1 : 200

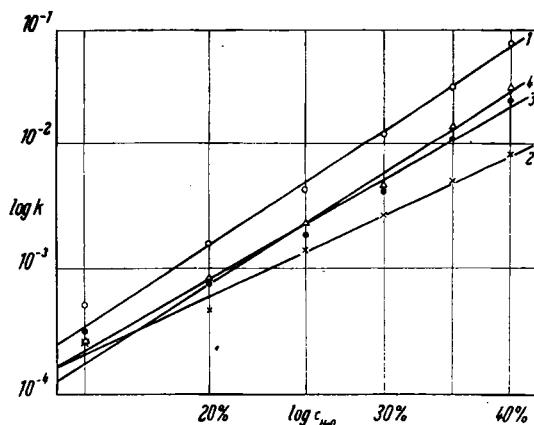
Bei Messungen in den Gemischen der übrigen Äther mit Wasser wurde stets das konstante molare Verhältnis von Chlorid : Wasser wie 1 : 200 beibehalten.

Am Beispiel der Hydrolyse des Chlor-methyl-phenyl-methans in Glykol-dimethyläther zeigt die Abbild. 1 den für alle diese Umsetzungen charakteristischen



Abbild. 2. Hydrolyse von Chlor-methyl-phenyl-methan in Gemischen von Wasser mit Dioxan (1), Tetrahydrofuran (2), Glykol-dimethyläther (3) und  $\beta,\beta'$ -Dimethoxy-diäthyläther (4).  $t = 25^\circ$ , molares Verhältnis Chlorid : Wasser = 1 : 200. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vom prozentualen Wassergehalt

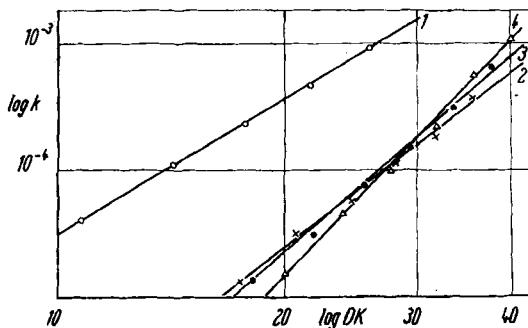
schen Reaktionsverlauf. In dieser Darstellung ist der Anteil der bereits verseiften Substanz gegen die Zeit aufgetragen, während der prozentuale Wassergehalt des Mediums den Parameter der Kurvenschar darstellt.



Abbild. 3. Hydrolyse von Chlor-diphenyl-methan in Gemischen von Wasser mit Dioxan (1), Tetrahydrofuran (2), Glykol-dimethyläther (3) und  $\beta,\beta'$ -Dimethoxy-diäthyläther (4).  $t = 25^\circ$ , molares Verhältnis Chlorid : Wasser = 1 : 200; Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vom prozentualen Wassergehalt

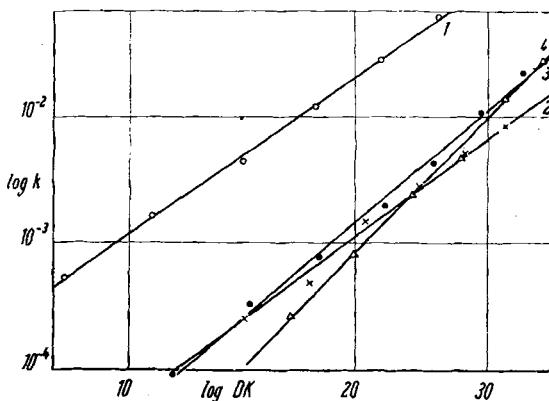
In den Abbildungen 2 und 3 sind für Chlor-methyl-phenyl-methan bzw. Chlor-diphenyl-methan in den vier Lösungsmitteln die Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gegen die prozentualen Wassergehalte auf-

getragen; man sieht Scharen von Geraden, und der Schluß liegt nahe, daß die Abhängigkeit in allen Fällen ähnlichen Gesetzen gehorcht. Noch deutlicher wird dies aber, wenn man an Stelle der Logarithmen der prozentualen Wasser-



Abbild. 4. Hydrolyse von Chlor-methyl-phenylmethan in Gemischen von Wasser mit Dioxan (1), Tetrahydrofuran (2), Glykol-dimethyläther (3) und  $\beta,\beta'$ -Dimethoxy-diäthyläther (4).  $t = 25^\circ$ , molares Verhältnis Chlorid : Wasser = 1 : 200. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der DK des Mediums

gehalte diejenigen der zugehörigen DK gegen die Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aufträgt, wie dies für dieselben Stoffe in den Abbildungen 4 und 5 geschehen ist<sup>7)</sup>. Im ersten Falle ist auch bei genauerer Be-



Abbild. 5. Hydrolyse von Chlor-diphenyl-methan in Gemischen von Wasser mit Dioxan (1), Tetrahydrofuran (2), Glykol-dimethyläther (3) und  $\beta,\beta'$ -Dimethoxy-diäthyläther (4).  $t = 25^\circ$ , molares Verhältnis Chlorid : Wasser = 1 : 200. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der DK des Mediums

<sup>7)</sup> Die kontinuierliche Änderung der DK durch die im Verlauf der Reaktion gebildeten Hydrolyseprodukte blieb dabei zunächst unberücksichtigt.

trachtung kaum eine übergeordnete Regelmäßigkeit wahrzunehmen. Es ist z. B. die Steigung der Geraden bei

Abbild. 2:  $2 < 1 < 3 < 4$  und bei

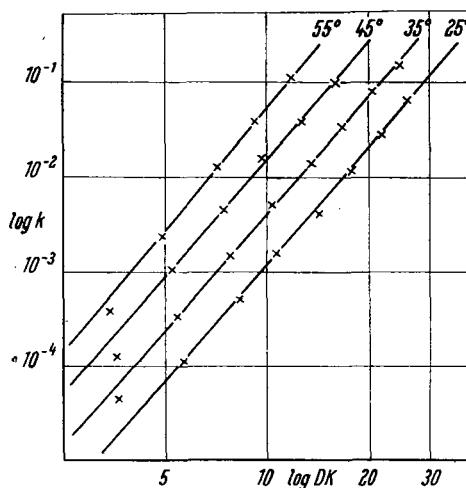
Abbild. 3:  $2 < 3 < 1 < 4$ .

Wählt man hingegen die Logarithmen der Dielektrizitätskonstanten als Absisse, so beobachtet man, daß bei beiden Chloriden die Steigung der Geraden im gleichen Sinne zunimmt, worauf noch später zurückzukommen sein wird:

Abbild. 4:  $1 < 2 < 3 < 4$  und bei

Abbild. 5:  $1 < 2 < 3 < 4$ .

Die Hydrolyse von Chlor-methyl-phenyl-methan und Chlor-diphenyl-methan wurde auch bei verschiedenen Temperaturen untersucht, wobei man bei der Darstellung im doppelt logarithmischen System Scharen von parallelverlaufenden Isothermen erhält, wie dies Abbild. 6 für das Beispiel des Chlor-



Abbild. 6. Hydrolyse von Chlor-diphenyl-methan in Wasser-Dioxan-Gemischen. Molares Verhältnis Chlorid : Wasser = 1 : 200. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der DK des Mediums und der Versuchstemperatur

diphenyl-methans in Dioxan-Wasser-Gemischen zeigt. Die errechneten dekadischen Temperaturkoeffizienten liegen etwa zwischen 2 und 3 und sind aus den Tafeln 8–11 (S. 44–46) zu ersehen. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten folgt in allen Fällen der Arrheniusschen Gleichung

$$\log k = -\frac{A}{T} + H,$$

nach der die Logarithmen der Konstanten eine lineare Funktion der reziproken absoluten Temperatur darstellen.

Als nächste Halogen-Verbindung wurde Methansulfonsäurechlorid in den Kreis der Untersuchungen einbezogen, dessen Hydrolyse unter den gewählten Bedingungen gleichfalls bequem meßbar ist. Versucht man, wie bei den vorgenannten Chloriden, die Reaktion durch Titration mit alkohol. Kalilauge zu verfolgen, so ergibt sich, daß nach vollständiger Verseifung erwartungsgemäß 2 Mol. Lauge verbraucht werden (1 Mol. Sulfonsäure und 1 Mol. Chlorwasserstoff), daß aber andererseits auch nicht verändertes Sulfochlorid bei der Titration 1 Mol. Lauge verbraucht. Verfolgt man jedoch die Hydrolyse des Sulfochlorids durch Titration mit 0.1 n Tribenzylamin in Dioxan oder

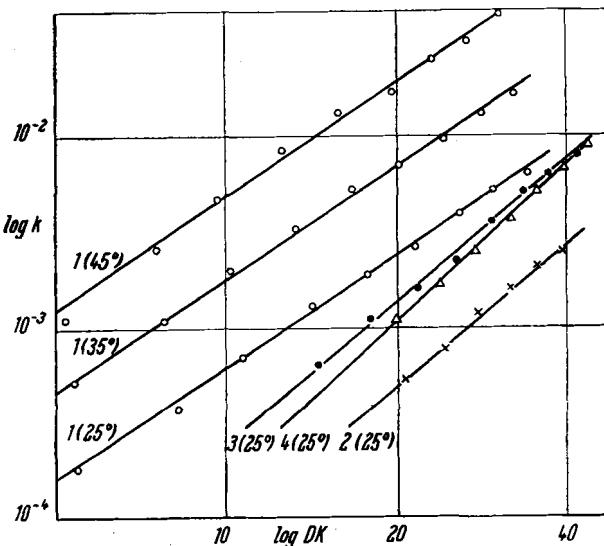


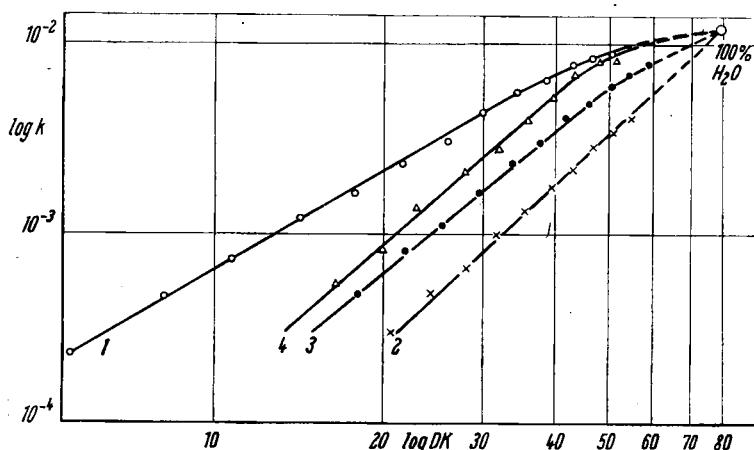
Abbildung. 7. Hydrolyse von Methansulfonochlorid in Gemischen von Wasser mit Dioxan (1), Tetrahydrofuran (2), Glykol-dimethyläther (3) und  $\beta,\beta'$ -Dimethoxy-diäthyläther (4). Molares Verhältnis Chlorid : Wasser = 1 : 200. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der DK des Mediums und der Versuchstemperatur

Aceton und mit Dimethylamino-azobenzol als Indicator<sup>2</sup>), so findet man wie erwartet, daß bei vollständiger Hydrolyse 2 Mol. Amin benötigt werden, während das unveränderte Sulfochlorid keinen Verbrauch bedingt. Dieser zunächst überraschende Unterschied zwischen den beiden analytischen Verfahren ist dadurch bedingt, daß Methylsulfonochlorid sich mit methylalkoholischer Kalilauge schon bei Zimmertemperatur sehr schnell unter Bildung des Methylesters umsetzt und infolgedessen bei der Titration 1 Mol. Lauge verbraucht. Bei den zur Messung der Hydrolyse durchgeführten Versuchen ist die verbrauchte Menge methylalkoholischer Kalilauge daher die Resultante aus 2 verschiedenen Umsetzungen, nämlich einerseits der Reaktion des unveränderten Sulfochlorids mit Methylat zum Ester und andererseits der Neutralisation der Hydrolyseprodukte Methansulfonsäure und Chlorwasserstoff.

Die Untersuchung des Methansulfonsäurechlorids in den einzelnen Lösungsmittel-Wasser-Gemischen ergibt ein ähnliches Bild wie bei der Hydrolyse

der vorgenannten Chloride. In Abbild. 7 sind die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten bei 25° gegen die der Dielektrizitätskonstanten aufgetragen. Auch hier nimmt die Steigung der gefundenen Geraden in der gleichen Reihenfolge zu wie bei den anderen Chloriden. In der Zeichnung sind außerdem die Isothermen für 35° und 45° in Dioxan-Wasser-Mischungen aufgetragen, die zur Isotherme für 25° parallel verlaufen.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen übereinstimmend, daß für 4 verschiedene mit Wasser mischbare Äther und unter Einbeziehung unserer früheren Befunde für 5 verschiedene Halogenverbindungen die oben angegebene Beziehung zwischen der DK des Mediums und der Hydrolysegeschwindigkeit gilt. Es war nun vorauszusehen, daß diese Gültigkeit nur auf einen mittleren Konzentrationsbereich beschränkt ist, da einerseits mit abnehmendem Wassergehalt die Hydrolyse bei der DK des reinen Lösungsmittels den Nullwert erreichen muß und andererseits für den Grenzfall des reinen Wassers die Geschwindigkeit in

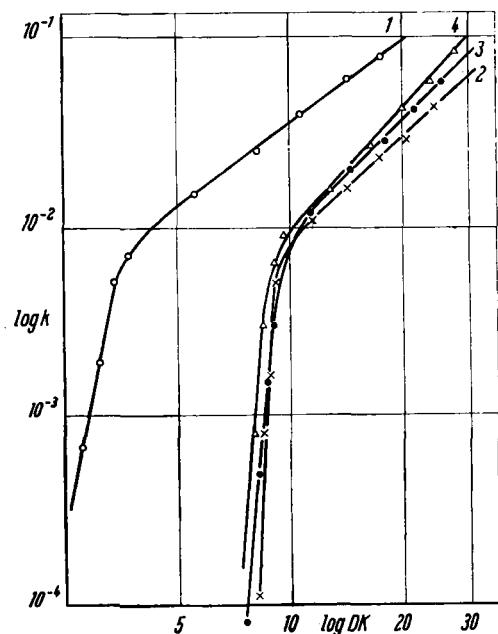


Abbild. 8. Hydrolyse von Chlorameisensäure-äthylester in Gemischen von Wasser mit Dioxan (1), Tetrahydrofuran (2), Glykol-dimethyl-äther (3) und  $\beta,\beta'$ -Dimethoxy-diäthyläther (4). Molares Verhältnis Chlorid : Wasser = 1 : 200,  $t = 25^\circ$ . Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der DK des Mediums

allen Fällen identisch werden muß. Diese Überlegung forderte zu Untersuchungen heraus, einmal mit organischen Halogenverbindungen, die schwerer hydrolysierbar sind als die bisher genannten und damit Messungen bei höheren Wassergehalten erlauben, sowie zum anderen Mal zu Untersuchungen mit reaktionsfähigeren Halogen-Derivaten, deren Hydrolyse bei sehr niedrigen Wasser-Konzentrationen verfolgt werden kann.

Als relativ reaktionsträge Verbindung wurde Chlorameisensäure-äthylester in den Kreis der Untersuchungen einbezogen, dessen Hydrolyse durch Titration mit 0.1 n Tribenzylamin-Lösung und Dimethylamino-azobenzol als Indicator verfolgt wurde<sup>2)</sup>. Die Abbild. 8 zeigt nun tatsächlich, daß die genannte Funktion nur bis zu einer DK von etwa 45 gilt. Bei hohen Wasser-

gehalten und damit größerer DK beobachtet man, daß die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit geringer wird. Anscheinend streben alle Kurven einem Grenzwert zu, der der Hydrolysegeschwindigkeit in reinem Wasser zu entsprechen scheint, die aus diesem Grunde experimentell bestimmt wurde. Zu diesem Zweck wurde Chlorameisensäure-äthylester kurze Zeit bei Zimmertemperatur mit Wasser geschüttelt, nach dem Absetzenlassen die wässr. Lösung filtriert und in den Thermostaten eingebracht. Mit Hilfe der Volhard-Methode gelang es, in der Lösung die Zunahme der Halogen-Ionen-Konzentration mit der Zeit messend zu verfolgen, die ein Maß für die Hydrolyse des Esters in reinem Wasser ist und nach der 1. Ordnung abläuft. Aus dem Endwert läßt sich die Löslichkeit des Chlorameisensäure-äthylesters in Wasser bei Zimmertemperatur zu etwa 0.038 Mol/l ermitteln. Die Abbild. 8 zeigt, daß die gefundene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei der DK des reinen Wassers, die für 25° den Wert 78.5 hat, tatsächlich im Schnittpunkt der verschiedenen Kurven liegt. Im übrigen ergibt sich innerhalb des Gültigkeitsbereiches der erwähnten Funktion das gleiche Bild wie bei den übrigen Chloriden; die Steigung der Geraden nimmt in der gleichen Reihenfolge der Lösungsmittel zu.



Abbild. 9. Hydrolyse von Benzoylchlorid in Gemischen von Wasser mit Dioxan (1), Tetrahydrofuran (2), Glykol-dimethyläther (3) und  $\beta, \beta'$ -Dimethoxy-diäthyläther (4).  $t = 25^\circ$ , molares Verhältnis Chlorid : Wasser = 1 : 200. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der DK des Mediums

Als reaktionsfähigere Halogen-Verbindung wurde sodann Benzoylchlorid untersucht, dessen Hydrolyse unter gleichen Bedingungen (25°, molares Verhältnis Halogenverbindung : Wasser wie 1 : 200) auch bei sehr niedrigen Wasserkonzentrationen noch meßbar verläuft und gleichfalls mit 0.1 n Tribenzylamin und Dimethylamino-azobenzol als Indicator zu verfolgen ist. Erwartungsgemäß zeigen diese Versuche, daß bei geringeren Wasserkonzentrationen und damit niedrigerer DK die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark wird und der Nullwert der DK des reinen Lösungsmittels entspricht. Innerhalb des Gültigkeitsbereiches der erwähnten

Funktion, also im linearen Teil der Abbild. 9, beobachtet man wieder dasselbe Bild wie in allen anderen untersuchten Fällen, also eine Zunahme der Steigung der Geraden in der Reihenfolge der Lösungsmittel 1 < 2 < 3 < 4. Deutet schon dies darauf hin, daß der Mechanismus der Hydrolyse in allen unter-

suchten Fällen derselbe sein dürfte, so wird diese Auffassung noch dadurch bestätigt, daß auch bei diesem Carbonsäurechlorid genau wie bei Benzylchlorid und Chlor-diphenyl-methan eine Änderung im molaren-Verhältnis Chlorid : Wasser keinen bemerkenswerten Einfluß auf den zeitlichen Ablauf der Hydrolyse hat, wie dies die Tafel 2 zeigt.

Tafel 2. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  
der Hydrolyse von Benzoylchlorid in Wasser-  
Dioxan-Gemischen ( $t = 25^\circ$ )

H <sub>2</sub> O %	Molares Verhältnis Chlorid : Wasser		
	1/50	1/100	1/200
5	0.0070	0.0070	0.0072
10	0.014	0.014	0.015
15	0.021	0.023	0.025
20	0.037	0.038	0.039
25	0.058	0.058	0.060
30	0.075	0.077	0.078

Zusammenfassend ist somit festzustellen, daß die früher abgeleitete Exponentialbeziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und DK des Mediums

$$k = b \cdot \epsilon^m$$

mit hinreichender Genauigkeit für einen mittleren Konzentrationsbereich von etwa 5–50% Wasser gilt, der bei den untersuchten Äther-Wasser-Gemischen Dielektrizitätskonstanten zwischen 10 und 50 entspricht. Es ist, wie dies die Gegenüberstellung der Abbildungen 2 und 3 bzw. 4 und 5 zeigt, zunächst aber mit demselben Recht für den mittleren Konzentrationsbereich auch die Funktion

$$k = a \cdot c^n$$

zu diskutieren, in der die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit den prozentualen Wassergehalten verknüpft sind.

In den Gleichungen bedeuten:

$k$  die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten I. Ordnung,

$c$  die prozentualen Wassergehalte,

$\epsilon$  die Dielektrizitätskonstanten,

$n$  und  $m$  Konstanten, die ein Maß für die Steigung der Geraden sind; als Tangens des Neigungswinkels können sie aus den Zeichnungen entnommen werden;

$\log a$  und  $\log b$  additive Konstanten; sie können bei Verlängerung der Geraden bis zum Wert  $\epsilon = 1$  bzw.  $c = 1$  als Ordinatenabschnitte abgelesen werden.

Stellt man nun, wie dies in der Tafel 3 geschehen ist, die aus den wiedergegebenen Kurven ermittelten Werte für  $n$  und  $a$ , die sich auf den Wassergehalt beziehen, denen von  $m$  und  $b$  gegenüber, bei denen die DK als Bezugsgröße dient, so erkennt man, daß  $m$  für jedes der Lösungsmittel in der Reihenfolge Dioxan – Tetrahydrofuran – Glykol-dimethyläther –  $\beta,\beta'$ -Dimethoxy-dimethyläther zunimmt, und die Werte für jeden Äther in der Reihenfolge der Chloride Chlor-diphenyl-methan – Chlor-methyl-phenyl-methan – Methansulfo-

Tafel 3. Zahlenwerte der Konstanten  $n$  und  $\log a$  (bez. auf proz. Wassergehalt),  $m$  und  $\log b$  (bez. auf DK des Mediums) für die untersuchten Lösungsmittel und Halogenverbindungen

	Chlor-diphenylmethan	Chlor-methylphenylmethan	Methan-sulfochlorid	Chlorameisensäure-äthylester	Benzoylchlorid	
Dioxan .....	5.6	4.6	2.2	1.9	1.4	$n$
Tetrahydrofuran .....	3.5	4.2	1.9	2.5	1.2	
Glykol-dimethyläther ..	3.9	4.9	2.2	2.2	1.5	
Dimethoxy-diäthyläther	4.9	5.3	2.3	2.1	2.1	
Dioxan .....	4.0	3.7	1.9	1.9	1.5	$m$
Tetrahydrofuran .....	4.4	4.4	2.4	2.4	1.8	
Glykol-dimethyläther ..	5.2	5.2	2.6	2.5	1.9	
Dimethoxy-diäthyläther	6.1	6.1	2.7	2.7	2.0	
Dioxan .....	-10.2	-10.4	-6.0	-5.5	-3.2	$\log a$
Tetrahydrofuran .....	-7.2	-10.3	-6.0	-7.0	-3.2	
Glykol-dimethyläther ..	-8.0	-11.3	-6.0	-6.2	-3.4	
Dimethoxy-diäthyläther	-9.4	-11.7	-6.0	-5.7	-4.1	
Dioxan .....	-7.0	-8.2	-5.1	-5.1	-3.0	$\log b$
Tetrahydrofuran .....	-8.8	-10.3	-6.4	-6.7	-3.9	
Glykol-dimethyläther ..	-9.6	-11.4	-6.3	-6.7	-3.9	
Dimethoxy-diäthyläther	-11.0	-12.7	-6.5	-6.5	-3.9	

chlorid — Chlorameisensäure-äthylester — Benzoylchlorid abfallen. Auch die Werte für die Konstante  $b$  zeigen eine bestimmte regelmäßige Abhängigkeit, während dies bei den Größen  $n$  und  $a$  in ungleich geringerem Maße der Fall ist. Diese offensichtlichen Regelmäßigkeiten dürften kaum zufälliger Natur sein und deuten unseres Erachtens darauf hin, daß bei der gewählten Versuchsanordnung die DK des Mediums der für die Größe der Reaktionsgeschwindigkeit ausschlaggebende Faktor ist. Daß daneben auch spezielle Lösungsmitteleinflüsse eine untergeordnete Rolle spielen, ist schon auf Grund der verschiedenen Struktur der verwendeten Äther gut zu verstehen.

Die gefundenen Regelmäßigkeiten geben uns Hinweise auf das Vorliegen relativ einfacher Beziehungen zwischen einerseits den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Chloride in einem Lösungsmittel und andererseits den Geschwindigkeitskonstanten von einem Chlorid in den verschiedenen Lösungsmitteln. Man kann aus den in der Tafel 3 aufgeführten Werten innerhalb des Gültigkeitsbereiches der empirischen Funktion für jedes einzelne Chlorid und jedes beliebige Lösungsmittel-Wasser-Gemisch die Reaktionsgeschwindigkeit berechnen. Trägt man nun z. B. für 2 verschiedene Chloride die zu Medien gleicher DK gehörenden Geschwindigkeitskonstanten graphisch gegeneinander auf, so erhält man wieder Geraden, da 2 lineare Funktionen unter

Eliminierung von  $\epsilon$  vereinigt werden. Man kann diese Verknüpfung auch rechnerisch durchführen und erhält dann die Gleichung

$$\log k_{\text{HAL}_1} = \log \beta + \alpha \cdot \log k_{\text{HAL}_2},$$

in der

$$\alpha = \frac{m_1}{m_2} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{b_1}{b_2}$$

ist. In ganz entsprechender Weise kann man auch die Beziehung finden, die zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten eines Chlorids in den verschiedenen Äther-Wasser-Gemischen gleicher DK bestehen:

$$\log k_{\text{LS}_1} = \log \beta' + \alpha' \cdot \log k_{\text{LS}_2},$$

In beiden Fällen zeigt die graphische Darstellung Scharen von dicht beieinander

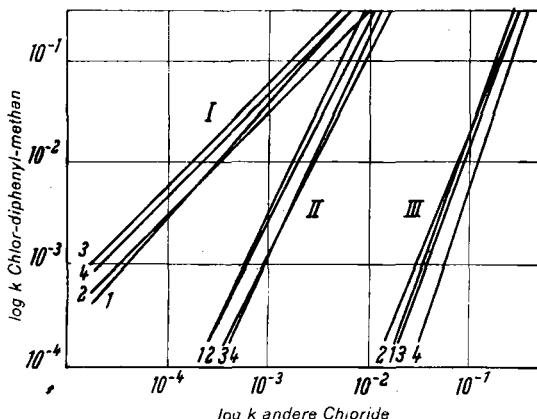


Abbildung. 10. Für Medien gleicher DK Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Chlor-diphenylmethan in Gemischen von Wasser mit Dioxan (1), Tetrahydrofuran (2), Glykol-dimethyläther (3) und  $\beta,\beta'$ -Dimethoxy-diäthyläther (4), aufgetragen gegen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Chlor-methyl-phenyl-methan (I), Methansulfochlorid (II) und Benzoylchlorid (III) in den gleichen Lösungsmitteln

liegenden und annähernd parallelen Geraden, wie dies in den Abbildungen 10 und 11 für einige Beispiele wiedergegeben ist. Eine bis ins einzelne durchgeführte Rechnung führt sodann zu dem Schluß, daß in Medien gleicher DK

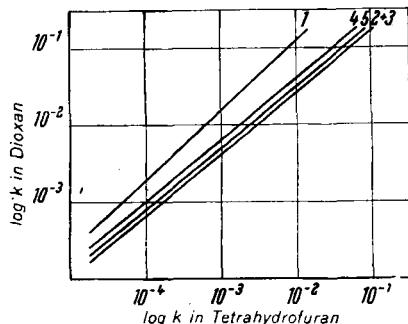


Abbildung. 11. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Chlor-diphenyl-methan (1), Chlor-methyl-phenyl-methan (2), Methan-sulfochlorid (3), Chlorameisensäure-äthylester (4) und Benzoylchlorid (5) in Wasser-Dioxan-Gemischen, aufgetragen gegen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten derselben Chloride in Wasser-Tetrahydrofuran-Gemischen gleicher DK

1.) das Verhältnis der Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der untersuchten 5 Chloride in einem der zur Verwendung gelangten Äther gleich dem Verhältnis in jedem der anderen Äther ist:

$$\log k_{\text{HAL}_1} : \log k_{\text{HAL}_2} : \log k_{\text{HAL}_3} : \log k_{\text{HAL}_4} : \log k_{\text{HAL}_5} = \text{konstant},$$

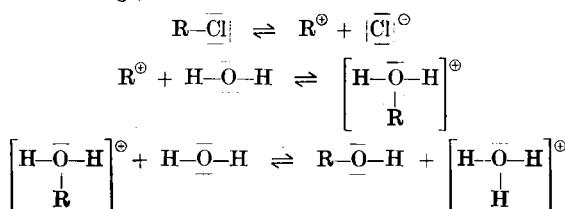
2.) sich die Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von einem Chlorid in den vier verschiedenen Lösungsmitteln zueinander so verhalten, wie die von jedem anderen der untersuchten Chloride in den gleichen Lösungsmitteln:

$$\log k_{\text{LS}_1} : \log k_{\text{LS}_2} : \log k_{\text{LS}_3} : \log k_{\text{LS}_4} = \text{konstant}.$$

Bezieht man diese Rechnungen nicht auf Medien gleicher DK, sondern auf solche gleichen prozentualen Wassergehaltes, so ergeben sich keine derartigen übergeordneten Gesichtspunkte. Dies dürfte einerseits die Richtigkeit der Auffassung bestätigen, daß die Hydrolysegeschwindigkeit unter den gewählten Bedingungen in erster Linie eine Funktion der DK des Mediums ist, für die im mittleren Bereich die Abhängigkeit

$$k = b \cdot \epsilon^m$$

gilt, und dürfte andererseits dafür sprechen, daß bei den untersuchten fünf Halogen-Verbindungen recht verschiedenen Baues die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion analog ist. Man kann beide Folgerungen als Stütze für die Auffassung dieser Hydrolysen als Kryptoionen-Reaktionen im Sinne von H. Meerwein ansehen. Hierfür spricht auch, daß man bei Verwendung von optisch aktivem Chlor-methyl-phenyl-methan eine nach der I. Ordnung verlaufende, vollständige Racemisierung beobachtet, die in allen Fällen mit derselben Geschwindigkeit erfolgt, wie die titrimetrisch gemessene Hydrolyse. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dürfte somit die Dissoziation der Kohlenstoff-Halogen-Bindung sein, dem die sehr schnell verlaufende Umsetzung mit der Base Wasser folgt:



Die Zwischenreaktionen spielen sich im Reaktionsknäuel ab und in dem gleichen Maße, wie sich die Kohlenstoff-Halogen-Bindung lockert, erfolgt weitere Umsetzung, so daß freie Carbenium-Ionen nicht auftreten.

#### Beschreibung der Versuche<sup>8)</sup>

Die verwendeten Halogen-Verbindungen und Lösungsmittel wurden, soweit sie nicht im Handel erhältlich waren, nach den Angaben des Schrifttums dargestellt. Die Reinigung erfolgte in allen Fällen durch mehrfache Destillation über Widmer- oder Golodetz-Kolonnen.

<sup>8)</sup> Einzelheiten sind in der Dissertation von W. Schürhoff, Marburg 1950, wiedergegeben.

**Chlor-methyl-phenyl-methan:** dargestellt aus dem zugehörigen Carbinol durch Zugabe von Thionylchlorid<sup>9)</sup>; Sdp.<sub>18</sub> 83°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.0629.

**Chlor-diphenyl-methan:** dargestellt durch langsame Zutropfen von Thionylchlorid zu einer Aufschämmung von Benzhydrol in Toluol<sup>10)</sup>; Sdp.<sub>18</sub> 171°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.1402.

**Methansulfochlorid:** dargestellt durch Behandeln von Methylrhodanid mit Chlor in wässr. Lösung<sup>11)</sup>; Sdp.<sub>30</sub> 71°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.4805.

**Benzoylchlorid:** Präparat von Merck; Sdp.<sub>760</sub> 194°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.2128.

**Chlormeisensäure-äthylester:** Präparat von Merck; Sdp.<sub>766</sub> 92°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.1369.

**Tribenzylamin:** dargestellt aus Benzaldehyd und Ammoniumformiat<sup>12)</sup>; Schmp. 91° (aus Alkohol).

**Aceton,** gereinigt nach J. B. Conant und W. R. Kirner<sup>13)</sup>; Sdp.<sub>758</sub> 56°.

**Dioxan,** gereinigt nach E. Eigenberger<sup>14)</sup> bzw. R. Leimu<sup>15)</sup>; Sdp.<sub>751</sub> 101°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.0329, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4174, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4176, n<sub>C</sub><sup>20</sup> 1.4158, n<sub>F</sub><sup>20</sup> 1.4239, n<sub>G</sub><sup>20</sup> 1.4287.

**Tetrahydrofuran:** Zur Reinigung wurden 1000 ccm des aus dem Handel bezogenen Produktes mit 100 ccm nHCl versetzt und unter Rückfluß und Durchleiten eines schwachen Luftstromes mehrere Stunde erhitzt. Zur Abscheidung des Wassers wurden Alkali-hydroxyd-Plätzchen zugefügt und nach 24-stdg. Stehenlassen abgetrennt. Sodann wurde noch 2 Tage über Natriumdraht stehengelassen und über eine Kolonne abdestilliert. Schließlich wurde noch mit Äthylmagnesiumbromid erhitzt<sup>16)</sup> und abermals über eine Kolonne fraktioniert. Das so gereinigte Tetrahydrofuran ist in kleinen, ganz gefüllten Flaschen über Natriumdraht und unter Lichtschutz längere Zeit beständig. Vor der Verwendung wurde es jeweils mit Titanysulfat auf Peroxyde geprüft, da ihre Abwesenheit Voraussetzung für die Reproduzierbarkeit der kinetischen Messungen ist. Sdp.<sub>751</sub> 66°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0.8892, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4050, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4052, n<sub>C</sub><sup>20</sup> 1.4028, n<sub>F</sub><sup>20</sup> 1.4109, n<sub>G</sub><sup>20</sup> 1.4154.

**Äthylenglykol-dimethyläther<sup>17)</sup>:** In einem dreifach tubulierten 2.5 l-Kolben, der mit Rückflußkühler, mechan. Rührer und Thermometer versehen ist, werden in 1830 g Äthylenglykol-monomethyläther unter Rühren 138 g Natrium in kleinen Anteilen eingetragen. In die auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung wird sodann ein lebhafter Strom von Methylchlorid eingeleitet, wobei durch Eintauchen in kaltes Wasser dafür gesorgt wird, daß sich das Reaktionsgemisch nicht über 60° erwärmt. Nach 3–4 Stdn. ist die Reaktion beendet, was durch die berechnete Gewichtszunahme kontrolliert werden kann. Der flüssige Anteil wird vom gebildeten Natriumchlorid durch Zentrifugieren abgetrennt und destilliert. Die zwischen 80 und 123° übergehenden Anteile werden anschließend einer fraktionierten Destillation unterworfen und die beim angegebenen Siedepunkt übergehenden Anteile nach eintägigem Stehenlassen über Natriumdraht erneut über eine Golodetz-Kolonne fraktioniert. Sdp.<sub>755</sub> 84°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0.8667, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.3779, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.3780, n<sub>C</sub><sup>20</sup> 1.3762, n<sub>F</sub><sup>20</sup> 1.3841, n<sub>G</sub><sup>20</sup> 1.3885.

**β,β'-Dimethoxy-diäthyläther<sup>18)</sup>:** In einem mit Rückflußkühler und mechan. Rührer versehenen 2 l-Kolben wurden 143 g β,β'-Dichlor-diäthyläther mit einer Lösung von 46 g Natrium in 900 ccm Methanol so lange zum Sieden erhitzt, bis das Gemisch gegen Lackmus neutral reagierte (10–12 Stdn.). Dann wurde vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abfiltriert und fraktioniert. In die beim angegebenen Siedepunkt übergehende Fraktion wurde Natriumdraht eingepreßt und nach 1-tägig. Stehenlassen erneut über eine Golodetz-Kolonne fraktioniert. Auch hier erwies es sich als vorteilhaft, anschließend noch mit Äthylmagnesiumbromid zu erhitzen und dann nach erneutem Fraktionieren in kleinen, ganz gefüllten Flaschen über Natriumdraht und unter Lichtausschluß aufzubewahren. Sdp.<sub>754</sub> 161°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0.9449, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4053, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4057, n<sub>C</sub><sup>20</sup> 1.4046, n<sub>F</sub><sup>20</sup> 1.4128, n<sub>G</sub><sup>20</sup> 1.4173.

<sup>9)</sup> A. McKenzie u. G. W. Clough, Journ. chem. Soc. London **1913**, 694.

<sup>10)</sup> H. Gilman u. J. E. Kirby, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1735 [1926].

<sup>11)</sup> T. B. Johnson u. J. B. Douglass, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 2548 [1939].

<sup>12)</sup> R. Leuckart, B. **18**, 2342 [1885]; O. Wallach, A. **343**, 68 [1905].

<sup>13)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 245 [1924]. <sup>14)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **130**, 78 [1931].

<sup>15)</sup> B. **70**, 1040 [1937]. <sup>16)</sup> L. Jaenicke, Dissertat. Marburg 1948.

<sup>17)</sup> Vergl. J. V. Capinjola, Journ. Amer. chem. Soc. **67**, 1615 [1945].

<sup>18)</sup> Vergl. L. H. Cretcher u. W. H. Pittenger, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 163 [1925].

## Messungen der Dielektrizitätskonstante (DK)

Die Messung der DK erfolgte mit dem nach der Überlagerungsmethode arbeitenden Dielkometer<sup>19)</sup>. Die für die einzelnen Äther und ihre Gemische mit Wasser bei verschiedener Temperatur gefundenen Werte sind in den Tafeln 4 bis 7 aufgeführt; in den beiden letzten Spalten jeder Tafel finden sich auch für jede gemessene Mischung die Werte von  $\log g$  und  $h$ , die nach der Gleichung

$$\log \epsilon = \log g - h \cdot t$$

die Berechnung der DK für verschiedene Temperaturen gestatten.

Tafel 4. Dielektrizitätskonstanten von Dioxan-Wasser-Gemischen<sup>20)</sup>

Dioxan Gew.-%	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	$\log g$	$h$
100	(2.1)	2.1	(2.1)	2.1	(2.1)	2.1	(2.1)	2.1	0.323	0.0001
95	(3.7)	3.7	(3.7)	3.6	(3.6)	3.5	(3.5)	3.5	0.592	0.0010
90	(5.7)	5.6	(5.5)	5.4	(5.3)	5.2	(5.1)	5.0	0.790	0.0016
85	8.3	8.2	8.0	7.8	7.7	7.5	7.2	7.1	0.963	0.0021
80	(11.0)	10.7	(10.4)	10.2	(9.9)	9.7	(9.4)	9.2	1.086	0.0023
75	14.6	14.2	13.8	13.4	13.0	12.6	12.3	11.9	1.215	0.0025
70	(18.2)	17.7	(17.2)	16.7	(16.3)	15.8	(15.4)	14.9	1.309	0.0025
65	22.2	21.6	20.8	20.3	20.0	19.6	19.1	18.4	1.398	0.0025
60	(26.6)	25.9	(25.1)	24.4	(23.7)	23.1	(22.4)	21.8	1.475	0.0025
55	30.8	30.0	29.0	28.5	27.7	26.8	26.0	25.3	1.539	0.0025
50	(35.3)	34.3	(33.3)	32.4	(31.5)	30.6	(29.7)	28.9	1.597	0.0025
45	39.7	38.9	37.4	36.5	35.6	34.8	33.7	32.7	1.649	0.0024
40	(44.2)	42.9	(41.8)	40.7	(39.5)	38.5	(37.4)	36.6	1.696	0.0024
35	48.7	47.6	46.8	45.3	44.4	43.5	42.8	41.7	1.740	0.0024
30	(53.3)	51.9	(50.5)	49.2	(47.9)	45.6	(45.4)	44.1	1.773	0.0024

Tafel 5. Dielektrizitätskonstanten von Tetrahydrofuran-Wasser-Gemischen

Tetrahydrofuran Gew.-%	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	$\log g$	$h$
100	7.3	7.2	7.0	6.8	6.5	6.3	6.0	0.929	0.0029
95	9.3	9.2	8.9	8.7	8.4	8.1	7.8	1.023	0.0025
90	11.6	11.4	10.9	10.7	10.4	10.2	9.9	1.112	0.0024
85	14.6	14.3	13.9	13.6	13.5	13.1	12.6	1.205	0.0020
80	18.0	17.4	16.9	16.6	16.3	16.1	15.6	1.289	0.0019
75	21.3	20.3	19.9	19.7	19.4	19.0	18.3	1.364	0.0020
70	25.2	24.0	23.7	23.2	22.9	22.2	21.3	1.438	0.0021
65	29.0	28.0	27.2	26.6	26.0	25.4	24.5	1.505	0.0023
60	32.9	31.6	30.8	30.1	29.4	28.6	28.0	1.560	0.0023
55	36.4	35.4	34.3	33.7	33.2	32.5	32.0	1.600	0.0020
50	40.4	39.4	38.4	37.4	36.8	36.3	35.6	1.640	0.0018
45	44.3	43.2	42.3	41.7	40.8	40.0	38.9	1.681	0.0018
40	48.3	47.1	46.4	45.6	44.6	43.5	42.6	1.717	0.0018
35	52.5	51.1	50.2	49.1	48.1	47.2	46.4	1.751	0.0017
30	56.2	55.2	54.1	53.4	52.2	51.6	50.4	1.782	0.0016

<sup>19)</sup> L. Ebert, Angew. Chem. 47, 305 [1934].

<sup>20)</sup> Der Vollständigkeit halber wurden in diese Tafel auch Werte der Arbeit von G. Akerlöf und O. A. Short (vergl. Fußn.<sup>5</sup>) aufgenommen, die zur Kennzeichnung in Klammern gesetzt sind.

Tafel 6. Dielektrizitätskonstanten von Glykol-dimethyläther-Wasser-Gemischen

Glykol-dimethyl- äther Gew.-%	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	log g	h
100	6.8	6.6	6.4	6.2	6.1	5.8	5.8	0.880	0.0025
95	9.3	9.1	8.9	8.7	8.4	8.0	7.7	1.029	0.0027
90	11.9	11.4	11.2	10.9	10.6	10.2	9.7	1.136	0.0029
85	14.9	14.4	14.1	13.9	13.5	13.1	12.9	1.217	0.0022
80	18.6	18.0	17.4	17.2	16.8	16.4	16.1	1.309	0.0021
75	22.4	21.8	21.0	20.7	20.2	19.7	19.4	1.391	0.0021
70	26.5	25.4	24.6	24.4	23.6	22.9	22.6	1.465	0.0023
65	30.3	29.4	28.6	28.0	27.3	26.6	26.3	1.520	0.0021
60	34.3	33.5	32.6	32.0	31.3	30.7	30.0	1.573	0.0019
55	38.3	37.5	37.0	36.3	35.4	34.7	33.6	1.624	0.0019
50	42.4	41.8	41.0	40.1	39.2	38.2	37.1	1.669	0.0019
45	47.1	46.0	45.2	44.7	43.2	42.2	41.2	1.710	0.0019
40	51.3	50.2	49.3	48.5	47.2	46.2	45.1	1.747	0.0018
35	55.7	54.5	53.7	52.4	51.2	50.1	49.2	1.782	0.0018
30	60.2	58.8	57.4	56.5	55.3	54.7	53.0	1.814	0.0018

Tafel 7. Dielektrizitätskonstanten von  $\beta,\beta'$ -Dimethoxy-diäthyläther-Wasser-Gemischen

Dimethoxy- diäthyläther Gew.-%	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	log g	h
100	7.1	6.8	6.6	6.4	6.3	6.0	5.8	0.908	0.0029
95	10.0	9.6	9.3	8.8	8.5	8.2	8.0	1.066	0.0033
90	13.4	12.9	12.3	11.8	11.7	11.4	10.9	1.187	0.0030
85	17.0	16.3	15.8	15.4	15.1	14.6	14.1	1.284	0.0027
80	20.6	19.9	19.3	18.8	18.4	17.9	17.3	1.365	0.0026
75	24.4	23.8	23.2	22.6	22.0	21.6	20.9	1.432	0.0022
70	28.3	27.7	26.9	26.4	25.7	25.2	24.4	1.496	0.0022
65	32.4	31.8	30.7	30.1	29.4	28.6	27.7	1.555	0.0022
60	36.4	35.9	34.5	34.0	33.0	32.1	31.2	1.608	0.0022
55	40.4	39.8	38.5	37.5	36.7	36.2	35.2	1.646	0.0020
50	44.3	43.3	42.2	41.2	40.1	39.5	38.8	1.684	0.0019
45	49.3	48.0	46.8	45.7	45.0	44.1	43.2	1.729	0.0019
40	52.5	51.8	50.5	49.3	48.3	47.6	46.2	1.760	0.0019
35	56.4	55.2	54.5	53.4	52.1	50.9	49.8	1.788	0.0018
30	60.0	59.1	58.0	56.6	55.6	54.5	53.8	1.815	0.0018

## Kinetische Messungen

Zur Durchführung der kinetischen Bestimmungen wurde jeweils die berechnete Menge der Halogenverbindung in einen Schliffkolben genau eingewogen, in der berechneten Gewichtsmenge des betreffenden Äthers gelöst und die berechnete Menge Wasser zugegeben. Bei allen Messungen betrug das Gewicht des Äther-Wasser-Gemisches genau 50.0 g und dazu kam das Gewicht der Chlorverbindung im jeweils angegebenen molaren Verhältnis zur Wassermenge, meist 1:200. Für die Einzelbestimmungen wurden je 5 ccm dieses Gemisches herauspipettiert; von 2 dieser Proben wurde das genaue Gewicht bestimmt, um die molare Konzentration des Chlorids und daraus den Endwert berechnen zu können. Die Ansätze wurden bei den jeweils angegebenen Temperaturen im Thermostaten ( $\pm 0.05^\circ$ ) aufbewahrt.

Bei Chlor-methyl-phenyl-methan und Chlor-diphenyl-methan erfolgte die quantitative Bestimmung des gebildeten Chlorwasserstoffes durch Titration mit 0.1 n KOH gegen

Rosolsäure als Indicator. Bei den anderen Halogenverbindungen wurde die Titration mit 0.1 n Tribenzylamin-Lösung in Aceton und Dimethylamino-azobenzol als Indicator<sup>2)</sup> durchgeführt. Da der Umschlag vor allem bei höheren Wasserkonzentrationen schlecht zu erkennen ist, wurde stets mit einer Vergleichslösung gearbeitet; bei den höheren Konzentrationen wurden meist außerdem 5 ccm des reinen Lösungsmittels der entnommenen Probe vor der Titration zugefügt. Bei schnell verlaufenden Hydrolysen wurde nach der Entnahme im allgemeinen durch Einstellen in Eiswasser abgeschreckt.

Tafel 8. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse in Wasser-Dioxan-Gemischen (Molares Verhältnis Chlorid : Wasser = 1 : 200)

H <sub>2</sub> O %	Temp.	Chlor-diphenyl-methan	Chlor-methyl-phenyl-methan	Methan-sulfo-chlorid	Chlor-ameisen-säure-äthylester	Benzöyl-chlorid
2	25°	—	—	—	—	0.00069
3	25°	—	—	—	—	0.0019
4	25°	—	—	—	—	0.0051
5	25°	—	—	0.00005	—	0.0072
10	25°	0.00011	—	0.00018	0.00023	0.015
15	25°	0.00052	—	0.00038	0.00046	0.025
20	25°	0.0016	0.00004	0.00070	0.00072	0.039
25	25°	0.0043	0.00011	0.0013	0.0012	0.060
30	25°	0.012	0.00023	0.0019	0.0016	0.078
35	25°	0.028	0.00046	0.0026	0.0023	—
40	25°	0.064	0.00091	0.0039	0.0030	—
45	25°	—	—	0.0051	0.0043	—
50	25°	—	—	0.0064	0.0055	—
55	25°	—	—	—	0.0063	—
60	25°	—	—	—	0.0076	—
65	25°	—	—	—	0.0084	—
70	25°	—	—	—	0.0084	—
5	35°	0.00005	—	0.00004	—	—
10	35°	0.00035	—	0.00052	—	—
15	35°	0.0015	0.00003	0.0011	—	—
20	35°	0.0054	0.00009	0.0020	—	—
25	35°	0.014	0.00023	0.0033	—	—
30	35°	0.036	0.00059	0.0052	—	—
35	35°	0.080	0.0013	0.0070	—	—
40	35°	0.15	0.0030	0.0096	—	—
45	35°	—	0.0064	0.013	—	—
50	35°	—	—	0.016	—	—
5	45°	0.00013	0.00031	—	—	—
10	45°	0.0011	0.0011	—	—	—
15	45°	0.0046	0.0026	—	—	—
20	45°	0.016	0.0047	—	—	—
25	45°	0.039	0.0084	—	—	—
30	45°	0.10	0.013	—	—	—
35	45°	—	0.017	—	—	—
40	45°	—	0.025	—	—	—
45	45°	—	0.031	—	—	—
50	45°	—	0.043	—	—	—
5	55°	0.00024	—	—	—	—
10	55°	0.0024	—	—	—	—
15	55°	0.013	—	—	—	—
20	55°	0.039	—	—	—	—
25	55°	0.11	—	—	—	—

Tafel 9. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse in Wasser-Tetrahydrofuran-Gemischen (Molares Verhältnis Chlorid : Wasser = 1 : 200)

H <sub>2</sub> O %	Temp.	Chlor-diphenyl-methan	Chlor-methyl-phenyl-methan	Methan-sulfo-chlorid	Chlor-ameisen-säure-äthylester	Benzoyl-chlorid
2	25°	—	—	—	—	0.00011
3	25°	—	—	—	—	0.00079
4	25°	—	—	—	—	0.0016
5	25°	—	—	—	—	0.0051
10	25°	0.00006	—	—	—	0.011
15	25°	0.00025	—	—	—	0.016
20	25°	0.00046	0.00001	—	—	0.023
25	25°	0.0014	0.00003	0.00054	0.00030	0.029
30	25°	0.0027	0.00006	0.00077	0.00049	0.042
35	25°	0.0050	0.00011	0.0012	0.00065	—
40	25°	0.0082	0.00018	0.0016	0.00097	—
45	25°	—	0.00037	0.0021	0.0013	—
50	25°	—	—	0.0025	0.0017	—
55	25°	—	—	—	0.0021	—
60	25°	—	—	—	0.0028	—
65	25°	—	—	—	0.0033	—
70	25°	—	—	—	0.0040	—
10	35°	0.00017	—	—	—	—
15	35°	0.0012	—	—	—	—
20	35°	0.0025	—	—	—	—
25	35°	0.0051	0.00015	—	—	—
30	35°	0.010	0.00028	—	—	—
35	35°	0.017	0.00043	—	—	—
40	35°	0.024	0.00075	—	—	—

Tafel 10. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hydrolysen in Wasser-Glykol-dimethyläther-Gemischen. t = 25° (Molares Verhältnis Chlorid : Wasser = 1 : 200)

H <sub>2</sub> O %	Chlor-diphenyl-methan	Chlor-methyl-phenyl-methan	Methan-sulfo-chlorid	Chlor-ameisen-säure-äthylester	Benzoyl-chlorid
2	—	—	—	—	0.00008
3	—	—	—	—	0.00047
4	—	—	—	—	0.0015
5	—	—	—	—	0.0030
10	0.00010	—	0.00020	—	0.012
15	0.00032	—	0.00065	—	0.020
20	0.00076	0.00001	0.0011	0.00048	0.028
25	0.0019	0.00003	0.0016	0.00080	0.041
30	0.0041	0.00008	0.0022	0.0011	0.057
35	0.011	0.00015	0.0036	0.0016	—
40	0.022	0.00031	0.0051	0.0023	—
45	—	0.00065	0.0063	0.0030	—
50	—	—	0.0080	0.0040	—
55	—	—	—	0.0048	—
60	—	—	—	0.0060	—
65	—	—	—	0.0069	—
70	—	—	—	0.0074	—

Zur Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeit des Chlorameisensäureesters in reinem Wasser wurde eine überschüss. Menge davon bei Zimmertemperatur mit Wasser geschüttet und nach dem Absetzenlassen die wäsr. Lösung abfiltriert und in den Thermostaten eingebbracht. Zur Bestimmung wurden jeweils 10 ccm der Lösung entnommen und die entstandenen Halogen-Ionen nach Volhard titriert. Durch Endwertbestimmung wurde die Löslichkeit des Chlorameisensäure-äthylesters in Wasser ermittelt.

Da bei allen Bestimmungen der erste Titrationswert als Anfangswert diente, erfolgte die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nach der Gleichung

$$k_1 = \frac{\log c_a - \log c_t}{0.4343 \cdot t} .$$

Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind in den Tafeln 8 bis 11 zusammengefaßt. In den Tafeln 12 bis 14 sind schließlich noch 3 Einzelbeispiele wiedergegeben, um neben der Anlage der Versuche zu zeigen, daß die erhaltenen Werte von befriedigender Konstanz sind.

Tafel 11. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hydrolysen in Wasser- $\beta$ - $\beta'$ -Dimethoxy-diäthyläther-Gemischen.  $t = 25^\circ$  (Molares Verhältnis Chlorid : Wasser = 1 : 200)

H <sub>2</sub> O %	Chlor- diphenyl- methan	Chlor- methyl- phenyl- methan	Methan- sulfo- chlorid	Chlor- ameisen- säure- äthylester	Benzoyl- chlorid
2	—	—	—	—	0.00078
3	—	—	—	—	0.0030
4	—	—	—	—	0.0064
5	—	—	—	—	0.0090
10	0.00006	—	—	—	0.016
15	0.00026	—	—	0.00055	0.026
20	0.00078	0.00002	0.0011	0.00084	0.041
25	0.0023	0.00005	0.0017	0.0014	0.058
30	0.0046	0.00010	0.0025	0.0021	0.081
35	0.014	0.00022	0.0037	0.0028	—
40	0.028	0.00055	0.0050	0.0039	—
45	—	0.0011	0.0065	0.0052	—
50	—	—	0.0089	0.0069	—
55	—	—	—	0.0076	—
60	—	—	—	0.0080	—
65	—	—	—	0.0082	—
70	—	—	—	0.0084	—

Tafel 12. Reaktionsgeschwindigkeit von Benzoylchlorid in Wasser + Tetrahydrofuran

	Minuten	cem 0.1n Tribenzylamin	k
0.0400 g Substanz	600	0.02	
1.00 g Wasser	1500	0.04	0.00010
49.0 g Tetrahydrofuran	1800	0.05	0.00011
Chlorid: 0.00507 molar	2910	0.07	0.00011
Wasser: 0.98 molar	4220	0.09	0.00010
Verhältnis: 1 : 195	6980	0.13	0.00010
2 Gew.-% Wasser	8800	0.15	0.00010
5 cem: 4.47 g	10900	0.18	0.00012
t = 25°	∞ (ber.)	0.25	

k (im Mittel) = 0.00011

Tafel 13. Reaktionsgeschwindigkeit von Chlor-diphenyl-methan in Wasser + Dioxan

	Minuten	ccm 0.1 nKOH	k
0.4495 g Substanz	2	0.42	
20.0 g Wasser	3	0.60	0.104
30.0 g Dioxan	4.5	0.83	0.102
Chlorid: 0.0448 molar	5.5	1.02	0.114
Wasser: 22.5 molar	7	1.17	0.106
Verhältnis: 1 : 501	7.5	1.22	0.105
40 Gew.-% Wasser	8.5	1.29	0.100
5 ccm: 5.09 g	9.5	1.39	0.101
t = 25°	10.5	1.49	0.104
	∞ (ber.)	2.24	
k (im Mittel) = 0.10			

Tafel 14. Reaktionsgeschwindigkeit von Chlorameisensäureäthylester in Wasser

	Minuten	ccm 0.1 n AgNO <sub>3</sub>	k
0.829 g Substanz	25	0.93	
200 ccm Wasser	29	1.07	0.0125
Chlorid: 0.038 molar	32	1.15	0.0114
t = 25°	39	1.38	0.0122
	42	1.48	0.0125
	48	1.60	0.0116
	51	1.70	0.0120
	56	1.80	0.0116
	57	1.92	0.0132
	68	2.12	0.0125
	100	2.70	0.0128
	146	3.08	0.0114
	203	3.48	0.0123
	∞ (gef.)	3.80	
k (im Mittel) = 0.012			

## 6. Wilhelm Treibs: Über den Santalcampher und verwandte Verbindungen aus Sandelholzölen

[Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium Prof. Dr. W. Treibs, Miltitz]  
(Eingegangen am 1. Juli 1950)

Die Nachläufe der australischen, nicht aber der indischen Sandelholzöle enthalten Glykole und Oxy-oxido-Derivate der Sesquiterpengruppe. Der altbekannte kristallisierte Santalcampher des südaustralischen Sandelholzöls ist ein bicyclischer Oxyo-sesquiterpenalkohol mit längerer Seitenkette, also von ähnlichem Bau wie das  $\beta$ -Santalol.

Die weit überwiegenden Hauptbestandteile der indischen Sandelholzöle von *Santalum album* und verwandten *Santalum*-Arten<sup>1)</sup> sind zwei primäre Sesquiterpenalkohole: ein tricyclischer, das  $\alpha$ -Santalol, und ein bicyclischer, das

<sup>1)</sup> Gildemeister u. Hoffmann, Die Ätherischen Öle (3. Aufl. 1929), Bd. I, S. 491, Bd. II, S. 501-527.