

202. Ed. Hjelt: Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Lactonbildung bei verschiedenen γ -Oxysäuren.

(Eingegangen am 18. April.)

Ueber die Geschwindigkeit der Wassererspaltung bei Bildung der Lactone aus Oxysäuren liegen keine genaueren Beobachtungen vor. Ich habe deswegen eine Untersuchung über diesen Gegenstand in Angriff genommen. Als diese Arbeit schon angefangen war, erfuhr ich durch eine Mittheilung von Ostwald ¹⁾ über »Autokatalyse«, dass in seinem Laboratorium der Uebergang von γ -Oxyvaleriansäure in Valerolacton Gegenstand einer Untersuchung von Henry gewesen ist. Diese ist aber meines Wissens noch nicht veröffentlicht. Die hier angeführten Versuche, welche in einer der Finnischen Societät der Wissenschaften eingereichten Abhandlung ausführlicher beschrieben sind, bezwecken nicht, wie die von Henry, ein genaues Studium eines einzelnen Processes, sondern die Bestimmung der verschiedenen relativen Geschwindigkeiten, mit denen die Lactonbildung bei verschiedenen γ -Oxysäuren unter gleichen Umständen stattfindet, um somit die Abhängigkeit der Neigung zur Wassererspaltung von der Constitution der Säuren zu ermitteln.

Die Lösungen sind in folgender Weise bereitet: Vom reinen Lacton sind 0.0055 Moleküle, in Grammen abgewogen, mit einem geringen Ueberschuss von $\frac{1}{5}$ normalem Kalihydrat versetzt und erwärmt. Nach dem Erkalten ist die Lösung genau mit Salzsäure neutralisirt worden, nachher mit 50 ccm von $\frac{1}{10}$ normaler Salzsäure versetzt und mit Wasser bis 100 ccm verdünnt. Die Lösung ist also $\frac{1}{20}$ normal, enthält aber neben Oxysäure Chlorkalium, sowie eine geringe Menge oxysaures Salz. Ein Ueberschuss des Letzteren ist angewandt, um auch die geringsten Mengen freier Salzsäure, welche einen erheblichen Einfluss auf die Wassererspaltung ausüben, auszuschliessen. Die exactesten Zahlen würden natürlich erhalten werden, wenn man nur Oxysäure in Lösung hätte, es ist aber bei vielen Lactonen äusserst schwierig, solche Lösungen darzustellen. Obgleich das Oxysalz einen Einfluss (verzögernden) auf die Geschwindigkeit der Lactonbildung ausübt, sind doch, da die Menge desselben bei allen Versuchen gleich ist, die erhaltenen Zahlen unter sich vergleichbar. Dass Chlorkalium keinen nennenswerthen Einfluss ausübt, ist durch Anwendung von Baryumhydrat und Schwefelsäure, statt Kalihydrat und Salzsäure, festgestellt worden.

¹⁾ Ber. über die Verh. d. Sächs. Ges. der Wissenschaften. Math.-phys. Classe, 1890, II.

Die Geschwindigkeit der Reaction ist bei 100° bestimmt worden. Zu diesem Zweck ist die Lösung in Portionen von 10 ccm in Versuchsröhren eingefüllt und in einem hierfür construirten Apparat erhitzt. Nach einer Vorwärmung von 5 Minuten ist der Anfangszustand bestimmt und dann nach bestimmten Zeiten die übrigen Versuchsröhren herausgenommen. Die Lösung ist sofort in Eiswasser gegossen und die vorhandene freie Säure durch Titration mit $\frac{1}{100}$ normalem Barytwasser bestimmt.

Die untersuchten Säuren sind: γ -Oxybuttersäure, γ -Oxyvaleriansäure, *n*- γ -Oxycapronsäure, γ -Oxyisocapronsäure und Oxymethylbenzoösäure aus Phtalid.

Ich gebe hier eine tabellarische Zusammenstellung der Resultate einiger Versuchsreihen, nämlich die bei verschiedenen Zeiten beobachteten rückständigen Säuremengen in Procenten, sowie die Reactionscoefficienten, berechnet nach der Formel: $\frac{x}{A-x} \cdot \frac{1}{t} = Ac^1$.

(Siehe Tabelle auf S. 1238)

Auffallend ist die Zunahme des Reactionscoefficienten bei der Oxymethylbenzoösäure beim vorschreitenden Process. Die Ursache derselben kann ich vorläufig nicht einsehen, werde aber die Phtalidbildung einer eingehenden Untersuchung unterziehen. Bei der Oxybuttersäure und in geringem Grade auch bei der Oxyvaleriansäure, sowie bei der *n*-Oxycapronsäure, findet dagegen eine Abnahme statt. Dieses hat wohl seinen Grund darin, dass die Lactonbildung ein umkehrbarer Process ist, und dass die reciproke Reaction hemmend auf die Lactonbildung wirkt, je mehr diese fortschreitet und je leichter die Wiederbildung der Oxysäure stattfindet.

Aus den vorstehenden Zahlen ist ersichtlich, dass die untersuchten Säuren in Bezug auf Leichtigkeit der Wasserabspaltung in folgende Ordnung zu bringen sind: Oxybuttersäure, Oxyvaleriansäure, *n*-Oxycapronsäure, Oxyisocapronsäure, Oxymethylbenzoösäure.

Berechnet man aus den Bestimmungen die Zeit, welche nöthig ist, um 50 pCt. der Säuren in Lactone überzuführen, so erhält man folgende Zahlen (5 Min. Vorwärmung mit eingerechnet):

Oxybuttersäure	906 Minuten
Oxyvaleriansäure	126 »
<i>n</i> -Oxycapronsäure	70 »
Oxyisocapronsäure	56 »
Oxymethylbenzoösäure	15 »

Aus den Versuchen geht also deutlich hervor, dass zunehmende Grösse oder Anzahl der Kohlenwasserstoffreste in der durch Sauer-

¹⁾ Siehe Ostwald, l. c.

Zeit in Minuten	γ -Oxybuttersäure		γ -Oxyvaleriansäure		γ -Oxycapronsäure		γ -Oxyisocapronsäure		Oxymethylbenzoesäure	
	vorhandene Säuremenge	Ac	vorhandene Säuremenge	Ac	vorhandene Säuremenge	Ac	vorhandene Säuremenge	Ac	vorhandene Säuremenge	Ac
0	98.5	—	96.8	—	98.7	—	92.3	—	78.6	—
10	95.7	0.0027	—	—	81.2	0.0154	78.8	0.0172	48.5	0.0607
20	—	—	82.8	0.0084	—	—	—	—	36.3	0.0580
40	89.7	0.0024	72.5	0.0083	58.8	0.0149	53.7	0.0179	22.7	0.0618
100	81.8	0.0021	53.3	0.0080	37.8	0.0148	32.5	0.0184	6.7	0.1080
160	—	—	—	—	—	—	—	—	1.7	0.2969
200	—	—	37.4	0.0079	25.3	0.0136	19.4	0.0188	—	—
300	65.5	0.0017	—	—	—	—	—	—	—	—
400	—	—	—	—	—	—	10.1	0.0203	—	—
500	—	—	20.0	0.0077	12.1	0.0129	—	—	—	—
600	54.3	0.0013	—	—	—	—	7.7	0.0184	—	—
800	—	—	—	—	—	—	5.7	0.0191	—	—
1000	48.3	0.0010	11.9	0.0070	—	—	—	—	—	—
1100	—	—	—	—	6.1	0.0130	—	—	—	—
1500	44.2	0.0008	9.1	0.0060	—	—	—	—	—	—

stoff sich schliessenden Kohlenstoffverkettung die intramolekulare Wasserabspaltung bei den γ -Oxysäuren begünstigt.

In derselben Richtung früher ausgesprochene Ansichten von Bischoff¹⁾ und von mir²⁾ werden durch diese Resultate bestätigt.

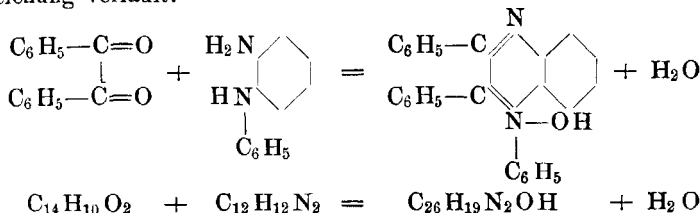
Helsingfors, Universitätslaboratorium.

203. F. Kehrman und J. Messinger: Zur Kenntniss der Azonium-Verbindungen.

[Mittheilung aus dem anorganischen Laborat. der königl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 20. April.)

Die Mittheilung von Otto Fischer in Heft 5 dieser Berichte »Ueber eine neue Klasse von fluorescirenden Farbstoffen der Chinoxalin-Reihe«³⁾ veranlasst uns schon heute kurz über eine Beobachtung zu berichten, die wir bereits vor längerer Zeit gemacht haben. Wir haben gefunden, dass nicht nur Oxychinone und α -Ketonalkohole mit am Amidstickstoff substituirten Orthodiaminen reagiren, sondern auch Orthodiketone. Letztere geben unter gewissen Versuchsbedingungen mit den genannten *o*-Diaminen die den Saffraninen zu Grunde liegenden, lange vergeblich gesuchten Azonium-Basen⁴⁾. Wir haben einerseits verschiedene *o*-Diketone, andererseits verschiedene alkylierte *o*-Diamine in den Kreis der Untersuchung gezogen. Als Beispiel soll einstweilen die Untersuchung der Einwirkung des Benzils auf *o*-Amidodiphenylamin mitgetheilt werden, welche Reaction nach folgender Gleichung verläuft:



¹⁾ Diese Berichte XXIII, 620.

²⁾ Die intramolekulare Wasserabspaltung bei organ. Verb. S. 34, Helsingfors 1886.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 719.

⁴⁾ Diese Reaction ist durch Patent-Anmeldung der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld vom 14. Februar 1891 geschützt.