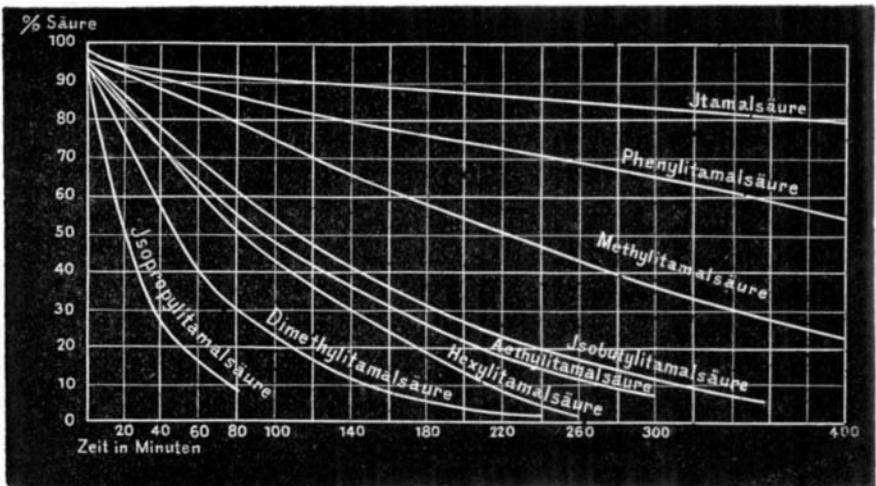


473. Ed. Hjelt: Untersuchungen über die relative Geschwindigkeit der Lactonbildung bei zweibasischen γ -Oxysäuren.
(Eingegangen am 19. October, mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Im Anschluss an meine früheren Bestimmungen der relativen Lactonbildungsgeschwindigkeit bei einfachen γ -Oxysäuren¹⁾ habe ich eine Anzahl lactongebender zweibasischer Säuren in nämlicher Hinsicht untersucht. Ein verhältnissmässig leicht zugängliches Material für solche Bestimmungen boten die Alkylitamalsäuren bezw. Alkylparaconsäuren, welche nach Fittig's Methode²⁾ durch Condensation zwischen Aldehyden und Bernsteinsäure dargestellt wurden. Die Versuchsanordnung war die früher beschriebene. Nur wurde statt 0.0055 Mol. die Hälfte oder 0.00275 Mol. in Grammen zu jeder Versuchsreihe genommen. Da die Lactonbildung bei den zweibasischen Säuren bei 100° überhaupt allzu schnell verläuft, um sie gut verfolgen zu können, mussten die Bestimmungen bei einer niedrigeren Temperatur gemacht werden. Zur Untersuchung kamen Itamalsäure, Methylitamalsäure, Aethylitamalsäure, Diateribinsäure (Dimethylitamalsäure), Isopropylitamalsäure, Isobutylitamalsäure, Hexylitamalsäure und Phenylitamalsäure.



Die Versuchszahlen sind an anderer Stelle veröffentlicht³⁾. Ich gebe hier nur eine graphische Zusammenstellung des Reaktionsverlaufes bei den verschiedenen Säuren.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1236.

²⁾ Ann. d. Chem. 255, 1.

³⁾ Acta. Soc. Scient. fennic. XIV, 13.

Bei allen Säuren, ausser der einfachen Itamalsäure, zeigen die nach der für Reactionen zweiter Ordnung gültigen Formel ausgerechneten Coëfficienten einen Zuwachs bei fortschreitendem Process. Die Ursache dieses Zuwachses, welcher auch bei der Phtalidbildung beobachtet wurde, liegt nach Untersuchungen von Collan¹⁾ in dem bei Verlauf des Processes zunehmenden Dissociationsgrad der »autokatalysirenden« Säure, welcher, um Reactionsconstanten zu erhalten, in der Formel berücksichtigt werden muss. Bei den zweibasischen Säuren gestaltet sich der Vorgang noch complicirter, weil das Reactionsproduct selber eine Säure (einbasische) ist.

Bei den jetzt untersuchten Säuren geht die Lactonbildung viel schneller von statten als bei den einbasischen Oxyssäuren. Eintritt von Carboxyl in das Molekül begünstigt somit die innere Wasserabspaltung. Einen directen Vergleich in der Hinsicht lassen die Zahlen indessen nicht zu, da die Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen (55^o und 100^o) ausgeführt sind.

Vergleicht man die verschiedenen Säuren unter sich, so findet man, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Lactonbildung sehr verschieden sind. Wie die γ -Oxybuttersäure bedeutend träger als ihre Homologen in ihr Lacton übergeht, so findet die Reaction auch bei der dieser entsprechenden einfachen Itamalsäure verhältnissmässig langsam statt.

Eintritt von Alkylen beschleunigt auch hier den Process, die verschiedenen Alkyle wirken aber sehr verschieden. Die Grösse des Alkyls ist hierbei nicht bestimmend, so nämlich, dass überhaupt bei zunehmender Moleculargrösse der Säure die Lactonbildungsgeschwindigkeit zunähme. Ordnet man die Radicale nach ihrem beschleunigenden Einfluss, so erhält man folgende Reihe:

Phenyl, Methyl, Isobutyl, Aethyl, Hexyl, Dimethyl und Isopropyl. Zum Beispiel 50 pCt. der Oxyssäuren werden (bei 55^o) in folgenden Zeiten in Lactonsäuren übergeführt:

	Berechnet
Itamalsäure	circa 1.900 Min.
Phenylitamalsäure	475 »
Methylitamalsäure	222 »
Isobutylitamalsäure	110 »
Aethylitamalsäure	100 »
Hexylitamalsäure	82 »
Dimethylitamalsäure	49 »
Isopropylitamalsäure	22 »

Phenyl übt somit den kleinsten Einfluss aus, es erhöht die Geschwindigkeit viermal, Methyl erhöht acht- und Isobutyl circa sechzehn-

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. X, 1 (vergl. auch Henry, ibidem).

mal. Zwischen dem Einfluss des Isobutyls und Aethyls ist die Verschiedenheit eine ganz geringe, doch liegt sie wohl ausserhalb des Gebietes der Versuchsfehler. Bemerkenswerth ist die grosse Verschiedenheit zwischen der isomeren Aethyl- und Dimethylitamalsäure (vergl. *n*-Oxycapronsäure und Oxyisocapronsäure ¹⁾), indem bei letzterer die Wasserabspaltung doppelt schneller geht als bei ersterer. Isopropyl übt den grössten Einfluss aus.

Es würde von grossem Interesse sein, die Affinitätscoefficienten der betreffenden Oxysäuren durch Ermittlung ihres elektrolytischen Dissociationsgrades zu bestimmen. Dies wird aber mit Hinsicht auf die Unbeständigkeit der Säuren kaum auszuführen sein. Aus den Bestimmungen Walden's ²⁾ der Affinitätscoefficienten der monoalkylsubstituirten Bernsteinsäuren geht indessen hervor, dass die Alkyle in verhältnissmässig geringem Grade auf die Grösse der Coefficienten einwirken und gar nicht nach derselben Reihe wie oben angegeben.

Die Ursache dieses verschiedenen Einflusses der Radicale in Bezug auf Lactonbildungsgeschwindigkeit muss wohl auf räumlichen Configurationsverhältnissen beruhen. Es wäre aber noch zu früh, in dieser Hinsicht irgend welche Speculationen zu machen.

Helsingfors. Universitätslaboratorium.

474. H. v. Pechmann: Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Malonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. Oktober.)

Die bei der Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf verschiedene Fettkörper mit leicht ersetzbaren Wasserstoffatomen, namentlich auf 1.3-Diketoverbindungen, sich abspielenden Vorgänge sind noch in ein gewisses Dunkel gehüllt, weil man nach den vorliegenden Erfahrungen nicht vorhersagen kann, ob dabei Hydrazone oder gemischte Azoverbindungen entstehen.

Die Erkenntniss naher Beziehungen zwischen beiden Körperschaften datirt von der wichtigen Entdeckung R. Meyer's ³⁾, dass

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. VIII.

³⁾ Diese Berichte XXI, 118; XXIV, 1241.