

insbesondere, ob die gelbe Farbe mit einer chinoiden Formel zusammenhängt (Formel V).

Bemerkenswert ist ferner noch, daß die Base, welche aus der Salzlösung des farblosen Diaminokörpers mit Lauge ausfällt, sogar intensiv orange-gelb gefärbt ist; sie ist aber so unbeständig, daß eine Isolierung ausgeschlossen erscheint.

Lausanne, 10. November 1917. Org. Universitäts-Laboratorium.

52. Hjalmar Johansson u. Hugo Sebelius: Ester-Katalyse bei γ -Lactonen.

(Eingegangen am 9. November 1917.)

Es gilt ja als eine ziemlich gemeingültige Regel, daß die Hydratation oder Hydrolyse organischer Verbindungen von Wasserstoffionen stark beschleunigt wird, wenn solche in der Lösung zugegen sind, und daß die Reaktionsgeschwindigkeit wenigstens annähernd der Wasserstoffionen-Konzentration proportional ist. Dies ist bekanntlich der Fall bei der Hydrolyse von Polysacchariden und Glucosiden, Estern, Amiden, Nitrilen usw. Ausnahmen sind aber auch bekannt. So ist durch A. Ch. D. Rivett und N. V. Sidgwick ¹⁾ ermittelt worden, daß Wasserstoffionen die Addition von Wasser an Säureanhydride nicht beeinflussen, und dasselbe ist der Fall betreffend die Umwandlung der kürzlich entdeckten, neutralen, aliphatischen β -Lactone in die entsprechenden Oxy-säuren ²⁾. Die Zersetzungen von Propiolacton, β -Butyrolacton und Isobutyrolacton in verdünnter wäßriger Lösung sind monomolekulare Reaktionen, und die Geschwindigkeitskoeffizienten für salpetersaure Lösungen identisch mit denen für reine, wäßrige Lösungen, wenigstens bei Konzentrationen mit einer oberen Grenze von $[\text{H}^+] = \frac{1}{2}n$. Da die Lactone ja als innere Ester aufzufassen sind, wird durch diese unerwartete Erfahrung die schöne Einheitlichkeit durchbrochen, die bisher betreffs der sauren Esterverseifung, der Esterkatalyse, geherrscht hat; zugleich gibt sie aber Anregung zu einer Ausdehnung und Vertiefung des Studiums dieses nämlichen Phänomens, wobei das Interesse sich in erster Linie an die cyclischen esterartigen Verbindungen knüpft, die bisher in dieser Hinsicht fast unbearbeitet sind.

¹⁾ Soc. 97, 782 und 1677 [1910].

²⁾ Hj. Johansson, Lunds universitets årsskrift. N. F. Avd. 2, Bd. 12, Nr. 8 [1916].

In einer im Jahre 1892 publizierten Untersuchung über die Umwandlung der γ -Oxy-buttersäure und γ -Oxy-valeriansäure in die entsprechenden Lactone hat P. Henry¹⁾ gezeigt, daß die Lactonisierungsgeschwindigkeit der Wasserstoffionen-Konzentration proportional ist, und da die Reaktionen umkehrbar sind, nahm er als selbstverständlich an, daß auch die inversen Reaktionen von Wasserstoffionen katalysiert wurden²⁾. Wie bekannt, wurde dieses von der Ostwaldschen Definition der Katalyse verlangt, laut der ein Katalysator niemals das Gleichgewicht bei einer umkehrbaren Reaktion verschieben könnte. Da indessen Henrys experimentelles Material zu lückenhaft und unsicher ist, um eine sichere Schlußfolgerung betreffend die Hydrolyse der γ -Lactone zu gestatten, haben wir es für nötig gehalten, direkte Hydrolysierungsversuche auszuführen. Dabei zeigte es sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von Salpetersäure sich beträchtlich vergrößerte, und daß sie ihrer Konzentration proportional ist: Es ist dadurch festgestellt worden, daß die β - und γ -Lactone in dieser Hinsicht sich verschieden verhalten, und daß somit der Reaktionsmechanismus bei der Hydrolyse der β -Lactone ein anderer ist, als bei der γ -Lactone.

Die vom Weltkriege bewirkten, schwierigen Verhältnisse auf dem Chemikalienmarkt haben verursacht, daß Material zu δ -, ϵ - und ζ -Lactonen jetzt nicht zu erhalten ist. Dagegen haben wir einige Versuche mit Glycolid und Lactid ausgeführt, aber es ist uns noch nicht gelungen, zuverlässige Resultate zu gewinnen, weil diese beiden Substanzen von Hydroxylionen so ungemein schnell zersetzt werden, daß die Titrierung mit Alkali nicht verwendet werden kann, um den Reaktionsverlauf zu verfolgen.

Versuchs-Teil.

Präparate.

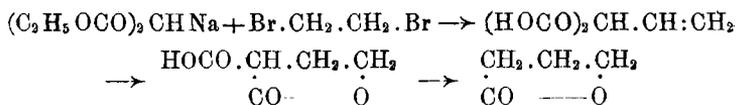
γ -Butyrolacton wurde aus Äthylenoxyd und Malonsäureester dargestellt. R. Fittig und F. Röder³⁾ haben ursprünglich die Malonester-Synthese für die Darstellung von γ -Butyrolacton versucht. Aus Natrium-malonester und Athylenbromid erhielten sie Vinaconsäure, die in Butyrolacton-carbonsäure übergeführt werden konnte, entweder durch Addition von Bromwasserstoff und Kochen der entstandenen γ -Bromäthylmalonsäure mit Wasser oder durch Kochen für sich mit Schwefel-

¹⁾ Ph. Ch. 10, 96 [1892].

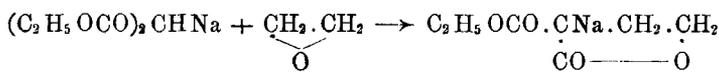
²⁾ Korrekturnote: Vgl. H. S. Taylor und N. W. Close, C. 1918, I 179.

³⁾ A. 227, 13 [1885].

säure. Beim Erhitzen auf etwa 120° spaltete die Butyrolacton-carbonsäure Kohlensäure ab und ging in Butyrolacton über:



Fittig und Röder teilen nichts hinsichtlich der Ausbeute mit, aber dieselbe ist wahrscheinlich unbefriedigend gewesen, da Fittig später einen anderen Mitarbeiter K. Ström¹⁾ hat versuchen lassen, Butyrolacton durch Acetessigester-Synthese mit Äthylenchlorhydrin darzustellen. Es gelang ihm jedoch nicht, die Ausbeute auf einen höheren Betrag als 20% hinaufzutreiben. Nachher haben W. Traube und E. Lehmann²⁾ gefunden, daß, wenn Äthylenoxyd, in absolutem Alkohol gelöst, zu einem auf gewöhnliche Weise bereiteten, auf Zimmertemperatur abgekühlten Brei von Natrium-malonester in Alkohol gesetzt wird, eine von Wärmeentwicklung begleitete Reaktion eintritt, wobei sich der Natrium-malonester auflöst, und statt dessen Natrium-butyrolacton-carbonsäureester allmählich auskrystallisiert:



Verfasser geben an, daß während der Reaktion die Temperatur des Gemisches daran gehindert werden soll, 40–50° zu überschreiten, liefern aber keine Angaben über die Ausbeute. Wir haben die Versuche Traubes und Lehmanns wiederholt mit Veränderung der Versuchsbedingungen in verschiedenen Richtungen und dabei in allem Wesentlichen ihre Angaben bestätigt gefunden. Beim Arbeiten nach ihrer Vorschrift wurde eine Ausbeute an Natrium-butyrolacton-carbonsäureester bis zu 60% der theoretischen erhalten, in gewissen anderen Fällen bedeutend weniger. Durch Verseifung des Esters mit konzentrierter Natronlauge, wobei gleichzeitig Kohlensäure-Abspaltung wenigstens teilweise stattfand, Ansäuern mit Schwefelsäure, zehnmal wiederholte Extraktion mit Äther und Destillation des Ätherextraktes wurde ein fast reines Butyrolacton erhalten. Die Ausbeute entsprach ca. 50% des verwendeten Natrium-butyrolacton-carbonsäureesters.

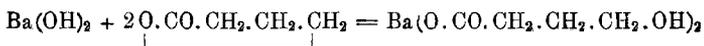
Das bei den kinetischen Versuchen verwendete γ -Butyrolacton hatte den Sdp. 202–203° (unkorr.).

0.1153 g Substanz wurden in 15.36 ccm 0.1033-*n*. Baryt gelöst und in einem gut verkorkten Kolben eine halbe Stunde gelinde erwärmt. Nach dem

¹⁾ A. 267, 191 [1892].

²⁾ B. 32, 720 [1899] und 34, 1971 [1901].

Erkalten wurde mit 2.55 ccm 0.1025-*n.* Salpetersäure zurücktitriert. Gemäß der Reaktionsgleichung:



sollten 12.98 ccm Lauge verbraucht werden, gefunden 12.83 ccm.

γ -Valerolacton wurde nach H. Erdmann¹⁾ hergestellt. Sdp. 202.5° (unkorr.).

0.1165 g Substanz wurden mit 13.10 ccm 0.1033-*n.* Baryt versetzt und eine Weile in verschlossenem Kolben auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurden mit 1.90 ccm 0.1025-*n.* Salpetersäure zurücktitriert. Zur Verseifung wird 11.28 ccm Lauge berechnet, gefunden 11.22 ccm.

Kinetik.

Die kinetischen Versuche sind bei 25.0° ausgeführt worden. Mit γ -Butyrolacton in der Weise, daß eine bestimmte Menge Lacton in einem Maßkolben abgewogen, im Thermostaten vorgewärmt und dann der Kolben bis an die Marke mit ebenfalls vorgewärmten Wasser gefüllt wurde. Nachdem die Lösung durch Umschütteln homogen geworden war, wurden 1.98 ccm in zuvor hergerichtete, gemessene Mengen verdünnter Salpetersäure enthaltende und im Thermostaten vorgewärmte Kölbchen auspipettiert. Nach passenden Zeiten wurde der Inhalt eines solchen Kölbchens mit 0.1033-*n.* Baryt titriert. Mit γ -Valerolacton wurde auf solche Weise verfahren, daß eine gewisse Menge Lacton in einem Maßkolben abgewogen wurde, der nach dem Vorwärmen bis an die Marke mit temperierter, verdünnter Salpetersäure gefüllt wurde. Mit einer Pipette wurden Proben für Titrierung entnommen. Bei den Titrierungen wurde die Salpetersäure schnell neutralisiert und somit die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend gehemmt, dann zerstoßenes Eis zugesetzt und bei 0° schlußtitriert. Die Zeit ist von dem Augenblick an berechnet, wo Lacton und Säure gemischt wurden, bis zur Neutralisation der letzteren.

In den Tabellen bedeuten:

- t die Zeit in Minuten,
- a die Anfangskonzentration des Lactons in g-Äquiv./Liter,
- b die Konzentration der Salpetersäure in g-Äquiv./Liter,
- x die Konzentration des Reaktionsproduktes in g-Äquiv./Liter,
- T(x) ccm 0.1033-*n.* Baryt hydrolysierten Lactons entsprechend,
- T(a) ccm 0.1033-*n.* Baryt der ganzen Lactonmenge entsprechend,
- y hydrolysiertes Lacton in % der Gesamtmenge.

¹⁾ Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, Stuttgart 1894.

Versuche mit γ -Butyrolacton.

Tabelle 1.

1.98 ccm 0.600-n. Lactonlösung
+ 1.98 ccm 0.316-n. Salpetersäure.
a = 0.300. $[\text{HNO}_3] = 0.158$.
T(a) = 11.52.

t	T(x)	y
20	0.52	4.6 ‰
60	1.13	9.8 »
180	2.31	20.1 »

Tabelle 3.

1.98 ccm 0.600-n. Lactonlösung
+ 10.00 ccm 0.0632-n. Salpetersäure.
a = 0.099. $[\text{HNO}_3] = 0.053$.
T(a) = 11.52.

t	T(x)	y
60	0.42	3.6 ‰
180	1.09	9.5 »
540	2.27	19.8 »

Tabelle 2.

1.98 ccm 0.600-n. Lactonlösung
+ 1.98 ccm 0.1025-n. Salpetersäure.
a = 0.300. $[\text{HNO}_3] = 0.051$.
T(a) = 11.52.

t	T(x)	y
60	0.47	4.1 ‰
180	1.16	10.0 »

Tabelle 4.

1.98 ccm 0.600-n. Lactonlösung
+ 10.00 ccm 0.0205-n. Salpetersäure.
a = 0.099. $[\text{HNO}_3] = 0.0171$.
T(a) = 11.52.

t	T(x)	y
180	0.49	4.3 ‰
540	1.17	10.2 »

In reiner, wäßriger Lösung wurde das Lacton in 9 Stunden nur zu 0.3 ‰ hydrolysiert, was durch ein paar besondere Proben festgestellt wurde.

Versuche mit γ -Valerolacton.

Tabelle 5.

2.504 g Lacton zu 25.04 ccm in
0.1025-n. Salpetersäure gelöst.
5.00 ccm wurden auspipettiert.
a = 1.00. $[\text{HNO}_3] = 0.092$.
T(a) = 48.4.

t	T(x)	y
20	0.92	1.90 ‰
40	1.53	3.16 »
80	2.32	4.80 »
160	3.02	6.24 »

Tabelle 7.

1.254 g Lacton zu 25.04 ccm in
0.0512-n. Salpetersäure gelöst.
10.00 ccm wurden auspipettiert.
a = 0.500. $[\text{HNO}_3] = 0.0486$.
T(a) = 48.4.

t	T(x)	y
80	1.56	3.22 ‰
160	2.39	4.94 »

Tabelle 6.

2.508 g Lacton zu 25.04 ccm in
0.0512-n. Salpetersäure gelöst.
5.00 ccm wurden auspipettiert.
a = 1.00. $[\text{HNO}_3] = 0.046$.
T(a) = 48.4.

t	T(x)	y
40	0.96	1.96 ‰
80	1.55	3.20 »
160	2.36	4.88 »
320	3.04	6.28 »

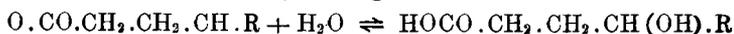
Tabelle 8.

1.251 g Lacton zu 25.04 ccm in
0.0171-n. Salpetersäure gelöst.
10.00 ccm wurden auspipettiert.
a = 0.500. $[\text{HNO}_3] = 0.0162$.
T(a) = 48.4.

t	T(x)	y
240	1.64	3.39 ‰
480	2.50	5.16 »

In reiner wäßriger Lösung wurde das Lacton in 8 Stunden nur zu 0.20 % hydrolysiert.

Die stöchiometrischen und kinetischen Relationen werden repräsentiert durch die Reaktionsgleichung:



und die Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = [\overset{+}{\text{H}}] k_1 (a - x) - [\overset{+}{\text{H}}] k_2 x,$$

die integriert und umgebildet das Aussehen annimmt:

$$[\overset{+}{\text{H}}] t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{k_1 a}{k_1 a - (k_1 + k_2) x}$$

Da die Gleichgewichte so liegen, daß nur ein geringer Bruchteil der Lactonmengen hydrolysiert wird, ist es nicht so besonders vorteilhaft, zu versuchen, die Geschwindigkeitskoeffizienten zu berechnen. Mit Rücksicht darauf sind auch die Versuche so geplant, daß eine Deutung der Ergebnisse auf einfachere Weise geschehen kann. In

Tabelle 1 ist die Konzentration der Salpetersäure ($= [\overset{+}{\text{H}}]$) praktisch genommen dreimal so groß, wie in Tabelle 2 und Tabelle 3, und für denselben prozentischen Umsatz (y) wird in den letzten Fällen dreimal so lange Zeit verlangt, wie im ersteren, und in Tabelle 4 neunmal so lange Zeiten, wie in Tabelle 1, weil die Wasserstoffionen-Konzentration neunmal so klein ist. Die Anfangskonzentration a des Lactons ist ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, was am besten beim Vergleich zwischen Tabelle 2 und Tabelle 3 hervortritt. Dasselbe gilt betreffend die Versuche mit Valerolacton mit dem Unterschied, daß die Säurekonzentration in Tabelle 5 nur doppelt so groß ist, wie in Tabelle 6. Es bietet keine Schwierigkeiten zu bestätigen, daß die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von a und umgekehrte Proportionalität zwischen Säurekonzentration und der Zeit, die in zwei besonderen Serien für denselben prozentischen Umsatz erfordert wird, eben das ist, was die aufgestellte mathematische Gleichung verlangt.

Lund, Chemisches Institut der Universität, November 1917.