

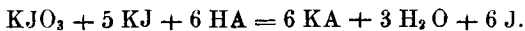
gefügt. Die Substanz geht unter Stickstoff-Entwicklung in Lösung und bald schieden sich farblose Krystalle ab. Durch Eindampfen des Äthers erhält man eine weitere Menge der Substanz. Sie ist mäßig leicht löslich in heißem Aceton, schwer in Benzol und Methylalkohol und krystallisiert aus letzterem in Nadelbüscheln, welche bei 253° unter Dunkelfärbung schmelzen und von Alkali nicht aufgenommen werden. Der Schmelzpunkt der isomeren Substanz wird durch Zuzumischen der anderen herabgedrückt.

**88. Hjalmar Johansson und Hugo Sebelius:
Über die Verseifung von Glykolid und Lactid
in saurer Lösung.**

(Eingegangen am 10. Februar 1919.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir eine erweiterte Untersuchung über das Verhalten der cyclischen Ester-anhydride der Oxy-säuren bei der Verseifung in saurer Lösung als wünschenswert hervorgehoben und gezeigt, daß die beiden einfachsten γ -Lactone dabei denselben Gesetzen folgen, die seit altersher für die Ester-Verseifung in saurer Lösung im allgemeinen als gültig befunden worden sind. Eine gleichzeitig angefangene Untersuchung über Glykolid und Lactid versagte damals, weil die angewandte Methode für diese beiden Substanzen keine zuverlässigen Resultate gab. Es stellte sich nämlich heraus, daß sie gegen Hydroxyl-Ionen so empfindlich waren, daß das Fortschreiten der Reaktion durch Alkali-Titrierung nicht verfolgt werden konnte. Wir haben daher andere denkbare Bestimmungsmethoden in Erwägung gezogen, um wenigstens eine Orientierung über die Verhältnisse zu erhalten, und sind dabei zuletzt bei der jodometrischen Säure-Titrierung stehen geblieben.

Bekanntlich scheidet eine Säure, die zu einer Jodid-Jodat-Mischung gegeben wird, eine ihr äquivalente Menge Jod aus gemäß der Gleichung:

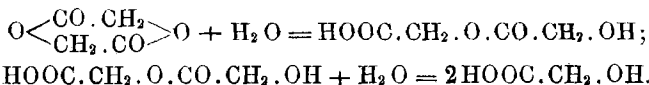


Mit einer starken Säure vollzieht sich diese Reaktion praktisch genommen momentan, mit einer schwachen Säure wird eine gewisse Zeit erfordert, bis die Reaktion zu Ende gegangen ist. Diejenigen Estersäuren und Oxy-säuren, die bei der Hydrolyse von Glykolid und Lactid als Reaktionsprodukte zu erwarten waren, gehören ja zwar zu den stärkeren organischen Säuren, sind aber doch ungleich

¹⁾ B. 51, 480 [1918].

schwächer als die starken Mineralsäuren. Es konnte daher zweifelhaft erscheinen, ob die erwähnte Methode befriedigende Resultate geben würde; aber sie schien doch beispielsweise der Bestimmung des elektrischen Leitvermögens oder der elektrometrischen Wasserstoffionen-Bestimmung vorzuziehen zu sein.

Glykolid und Lactid geben bei der Verseifung Glykolsäure bzw. Milchsäure, wobei eine Estersäure, Glykolo-glykolsäure bzw. Lacto-milchsäure, als Zwischenglied entsteht¹⁾. Beim Glykolid z. B. wird die Reaktion durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



Es war vor allem die erste Reaktion, die Ringspaltung, die zu studieren von Interesse erschien; denn die Reaktionen des zweiten Typus sind mit acetylierten Oxysäuren als Material bereits in ziemlich großer Ausdehnung von R. Anschütz und Mitarbeitern²⁾, von B. Holmberg³⁾ und von G. Senter und Th. J. Ward⁴⁾ untersucht worden. Dabei sind die gewöhnlichen Gesetze für Ester-Katalyse als gültig befunden worden, besonders wenn die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten der Säure-Anionen und der undissoziierten Säure-Moleküle berücksichtigt werden. (Holmberg.) Einige orientierende Versuche über die Verseifung der Glykolo-glykolsäure und der Lacto-milchsäure sowohl in neutraler, als auch in saurer und alkalischer Lösung sind jedoch von uns ausgeführt worden; sie haben gezeigt, daß keine Ursache vorhanden ist, in dieser Hinsicht irgend eine Abweichung von dem normalen Verhalten der Estersäuren anzunehmen. Bei Zimmertemperatur vollzieht sich die Zersetzung in neutraler Lösung sehr langsam, in saurer Lösung bedeutend schneller und in alkalischer Lösung sehr geschwind, jedoch nicht augenblicklich. Was indessen die erste Stufe, die Aufspaltung des Ringes, betrifft, so geht sie in mäßig saurer Lösung in Form zweier voneinander unabhängiger, gleichzeitiger Reaktionen vor sich, und zwar die eine ohne, die andere mit Wasserstoffionen-Katalyse. Mit den gebräuchlichen Bezeichnungen wird die Geschwindigkeitsgleichung:

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

¹⁾ E. Jungfleisch und M. Godchot, C. r. **140**, 502 [1905].

²⁾ Letzte Mitteilung A. **392**, 100 [1912].

³⁾ B. **45**, 2997 [1912] und Ph. Ch. **84**, 453 [1913].

⁴⁾ Soc. **101**, 2534 [1912].

Bei 19.8° ist für Glykolid $k_1 = 0.0179$, $k_2 = 0.119$ gefunden worden, für Lactid $k_1 = 0.00313$, $k_2 = 0.0611$, wenn die Zeit in Minuten angegeben wird.

Aus den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen über die saure Verseifung der cyclischen Esteranhydride der Oxysäuren geht hervor, daß die hydrolytische Spaltung des Vierrings der β -Lactone von Wasserstoff-Ionen nicht (oder wenig) katalysiert wird¹⁾, die Spaltung des Fünfrings der γ -Lactone aber von Wasserstoff-Ionen katalysiert wird²⁾, und daß die Spaltung des Sechsrings von Glykolid und Lactid sich sowohl ohne die katalysierende Einwirkung der Wasserstoff-Ionen als auch mit derselben vollzieht. Hiernach scheint es, als ob die Verschiedenheit der Reaktionsmechanismen mit dem Spannungszustande der Ringe und dem Charakter der Umkehrbarkeit und Nichtumkehrbarkeit der Reaktionen im Zusammenhang steht. Über die tiefer liegende, wirkliche Ursache der Verschiedenheiten eine begründete Meinung auszusprechen, ist jedoch zurzeit noch unmöglich. Sie hängt selbstverständlich aufs innigste mit dem ganzen Problem der Verseifungs- und Wasserstoff-ionen-Katalyse zusammen³⁾.

Versuche.

Präparate und Methodik.

Glykolid wurde durch Vakuum-Destillation von Polyglykolid dargestellt⁴⁾, welches letztere durch Erhitzen von chlor-essigsäurem Natrium erhalten wurde⁵⁾. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol war das Glykolid vollkommen rein und schmolz bei 84°.

¹⁾ Propiolacton, β -Butyrolacton und Isobutyrolacton: H. J. Johansson, Lunds universitets Årsskrift N. F. Avd. 2, Bd. 12, Nr. 8 [1916]. Äpfelsäurelacton: B. Holmberg, Svensk Kemisk Tidskrift 30, 190 [1918].

²⁾ Zuckersäurelacton: J. Meyer, Z. El. Ch. 13, 494 [1907]. γ -Butyrolacton und γ -Valerolacton: H. J. Johansson und H. Sebelius, B. 51, 480 [1918]. Paraconsäure: B. Holmberg, Svensk Kemisk Tidskrift 30, 190 [1918].

³⁾ Betreffs dieses Problems sind im Laufe der Jahre von den zahlreichen Verfassern, die sich damit beschäftigt haben, mehrere mehr oder weniger motivierte Hypothesen hinsichtlich der Reaktionsmechanismen aufgestellt worden. Eine gute Orientierung hierüber — soweit die Zeit vor 1907 in Betracht kommt — kann in einer Abhandlung von S. F. Acree und J. M. Johansson, Am. 38, 258 [1907] und in der danach in derselben Zeitschrift geführten Prioritätspolemik zwischen Acree und J. Stieglitz gewonnen werden. Weiter sind von Interesse gleichzeitige und spätere Arbeiten von H. Goldschmidt, G. Bredig, S. F. Acree, H. C. S. Sneathlage und B. Holmberg.

⁴⁾ C. A. Bischoff und P. Walden, A. 279, 45 [1894].

⁵⁾ J. H. Norton und J. Tscherniak, C. 1878, 499.

0.0680 g Glykolid wurden eine Weile in einem verkorkten Kolben mit 11.00 ccm 0.1013-n. Baryt erwärmt und dann mit 0.22 ccm 0.1028-n. Salpetersäure zurücktitriert. Zur Verseifung des Glykolids berechnen sich 10.72 ccm Lauge, gefunden wurden 10.78 ccm.

Lactid wurde im wesentlichen nach den Angaben von J. Wislicenus hergestellt¹⁾. Es wurde ebenfalls aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 125°

0.1062 g Lactid wurden eine Weile in verschlossenem Kolben mit 16.28 ccm 0.1013-n. Baryt erwärmt. Nach dem Erkalten wurden mit 1.70 ccm 0.1028-n. Salpetersäure zurücktitriert. Für die Verseifung des Lactids zu Milchsäure berechnen sich 14.56 ccm Baryt, gefunden wurden 14.55 ccm.

Die Bestimmungen der Hydrolysegeschwindigkeit wurden bei Zimmertemperatur ($19.8^\circ \pm 0.1^\circ$) auf folgende Weise ausgeführt: Eine gewisse Menge Glykolid bzw. Lactid wurde in einem Maßkolben abgewogen, der dann bis an die Marke mit wasserfreiem Aceton gefüllt wurde. Von dieser Lösung wurden 2 ccm in zuvor hergerichtete Kolben hineinpipettiert, welche abgemessene Mengen Wasser oder Wasser und Salzsäure enthielten. Die Kolben wurden in einem Thermostaten von so großer Wärmekapazität aufbewahrt, daß eine kleine Differenz zwischen Thermostat- und Zimmertemperatur die erstere während der Versuchszeit in nennenswertem Grade nicht beeinflussen konnte. Wenn in einzelnen Fällen eine Tendenz zu einer Änderung bemerkt werden konnte, wurde diese leicht durch Zusetzen einer kleinen Menge warmen oder kalten Wassers kompensiert. Nach passenden Zeiten wurde mit einer Pipette eine Probe entnommen, die man alsdann in eine unmittelbar zuvor hergestellte Mischung gleicher Teile 32-proz. Jodkaliumlösung und 5-proz. Kaliumjodatlösung einfließen ließ. Die Menge Jodid-Jodat-Mischung wurde dem Aciditätsgrad der Probe angepaßt (2—4 ccm). Beim Lactid wurde nach 3 Minuten mit einer $\frac{1}{20}$ -n. Natriumhyposulfitlösung titriert, wobei die Titrierung in genau 2 Minuten beendet wurde. Beim Glykolid wurde die Titrierung nach einer Minute begonnen und in $1\frac{1}{2}$ Minute zu Ende geführt. Die Hyposulfitlösung wurde durch Auflösen von $\frac{1}{20}$ Mol. des reinen Salzes in 1 l Wasser bereitet und mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure und Jodid-Jodat-Mischung kontrolliert. Bei Kontrolltitrierungen mit Lösungen, die durch Verseifung von Lactid bzw. Glykolid mit abgemessenen Quantitäten Natronlauge und darauf folgendes Ansäuern mit verschiedenen Mengen Salzsäure hergestellt und im übrigen auf möglichst die gleiche Weise wie bei den kinetischen Versuchen ausgeführt waren, wurde konstatiert, daß die Titrierungsfehler in Richtung von zu kleinen Werten gingen, aber selten 1 % überstiegen. Die

¹⁾ A. 167, 318 [1873].

Gegenwart von Aceton war vollkommen ohne Einfluß auf die Titrierungen. — Der Grad der Reproduzierbarkeit kann nach der Übereinstimmung zwischen den Doppelreihen geschätzt werden, welche sehr gut ist. Wir haben uns auch überzeugt, daß die sekundäre Verseifung der Estersäuren so langsam vor sich geht, daß die Resultate in beachtenswertem Grad davon nicht beeinflusst werden

In den Tabellen bedeuten:

t die Zeit in Minuten von der Einpipettierung der Acetonlösung bis zum Ende der Titrierung,

a die Anfangskonzentration des Lactids bzw. des Glykolids in Mol/Litern,

x die Konzentration der Reaktionsprodukte (der Estersäuren) in Mol/Litern zur Zeit t,

T(x) cem 0.0501-n. Hyposulfitlösung, der gebildeten Estersäure entsprechend,

T(a) cem 0.0501-n. Hyposulfitlösung, entsprechend der ganzen Menge Lactid bzw. Glykolid einer jeden Probe, die in Estersäure übergeführt war,

$k = \frac{1}{0.4343 t} \log \frac{T(a)}{T(a) - T(x)}$, Geschwindigkeitskoeffizient erster Ordnung.

Lactid in reiner wäßriger Lösung.

Tabelle 1.		
a = 0.0810	T(x)	T(a) = 8.08 k
t		
60	1.53, 1.50	0.0035, 0.0034
120	2.51, 2.49	0.0031, 0.0031
240	4.23, 4.18	0.0031, 0.0030
420	5.91, 5.89	0.0031, 0.0031
Mittel 0.0032		

Tabelle 2.		
a = 0.0405	T(x)	T(a) = 8.08 k
t		
60	1.79, 1.75	0.0042, 0.0041
120	2.92, 2.93	0.0037, 0.0038
240	4.55, 4.62	0.0035, 0.0035
420	6.10, 6.19	0.0033, 0.0035
Mittel 0.0037		

Lactid in salzsaurer Lösung.

Tabelle 3.		
a = 0.0810 [HCl] = 0.00336	T(x)	T(a) = 8.08 k
t		
60	1.40	0.0032
120	2.46	0.0030
240	4.21	0.0031
420	5.91	0.0031
Mittel 0.0031		

Tabelle 4.		
a = 0.0405 [HCl] = 0.00336	T(x)	T(a) = 8.08 k
t		
60	1.58	0.0036
120	2.75	0.0035
240	4.56	0.0035
420	6.20	0.0035
Mittel 0.0035		

Tabelle 5.		
a = 0.0810 [HCl] = 0.0269	T(x)	T(a) = 8.08 k
t		
60	2.02, 1.95	0.0048, 0.0046
120	3.49, 3.36	0.0047, 0.0045
240	5.43, 5.48	0.0046, 0.0047
420	6.99, 7.00	0.0048, 0.0048
Mittel 0.0047		

Tabelle 6.		
a = 0.0405 [HCl] = 0.0218	T(x)	T(a) = 8.08 k
t		
60	2.02, 1.95	0.0048, 0.0046
120	3.20, 3.36	0.0042, 0.0045
240	5.32, 5.32	0.0045, 0.0045
420	6.82, 6.86	0.0044, 0.0045
Mittel 0.0045		

Tabelle 7.				Tabelle 8.			
a=0.0810 [HCl]=0.0941 T(a)=8.08				a=0.0405 [HCl]=0.0470 T(a)=8.08			
t	T(x)	k		t	T(x)	k	
60	3.24, 3.30	0.0085, 0.0087		60	2.58, 2.51	0.0064, 0.0062	
120	5.21, 5.32	0.0086, 0.0090		120	4.21, 4.21	0.0061, 0.0061	
240	7.10, 7.22	0.0088, 0.0093		240	6.15, 6.24	0.0060, 0.0062	
420	8.01, 8.13	— —		420	7.42, 7.53	0.0060, 0.0064	
Mittel 0.0088				Mittel 0.0062			

In den anfangs neutralen (Tabelle 1 und 2), wie auch in den am schwächsten sauren Versuchsreihen (Tabelle 3 und 4) zeigen die k -Werte eine fallende Tendenz, die wahrscheinlich ihre Erklärung durch die Annahme erhält, daß sich da die Wirkung der Hydroxyl-Ionen des Wassers geltend macht, und zwar mit um so größerer Deutlichkeit, je schwächer sauer die Lösung ist; hieraus erklärt sich auch, warum die Reaktionsgeschwindigkeit in den Tabellen 3 und 4 etwas kleiner ist als in den Tabellen 1 und 2. Übrigens zeigen die k -Werte bei den Versuchen mit Chlorwasserstoffsäure eine sehr gute Konstanz und sind wenigstens annähernd von a unabhängig. Wiederum sind sie weder unabhängig von $[HCl]$, noch derselben proportional. Die Ursache dafür ist sicherlich, das in saurer Lösung sich zwei parallele, monomolekulare Hydrolyse-Reaktionen vollziehen, und zwar die eine mit, die andere ohne Wasserstoff-ionen-Katalyse. Der Zeitverlauf soll da durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

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

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

Nach dieser Gleichung sind k_1 und k_2 mittels der Methode der kleinsten Quadrate berechnet worden, unter der Voraussetzung, daß $[H^+]$ (approximativ) = $[HCl]$ ist. Hierbei wurde $k_1 = 0.00313$, $k_2 = 0.0611$ erhalten. Von diesen gefundenen k_1 - und k_2 -Werten ausgehend, ist k rückwärts berechnet worden und in untenstehender Übersichtstabelle unter $k_{\text{ber.}}$ aufgeführt.

Übersichtstabelle I.

a	[HCl]	k	$k_{\text{ber.}}$
0.0405	0.00336	0.0035	0.0033
0.0405	0.0218	0.0045	0.0045
0.0405	0.0470	0.0062	0.0060
0.0810	0.00336	0.0031	0.0033
0.0810	0.0269	0.0047	0.0048
0.0810	0.0941	0.0088	0.0089

Wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung zwischen k und $k_{\text{ber.}}$ so befriedigend, daß irgend ein Zweifel bezüglich der Richtigkeit der

skizzierten Erklärung, was den Hauptverlauf betrifft, kaum herrschen kann. Doch sind Nebenreaktionen, z. B. Katalyse von undissoziierten Säuremolekülen und dergl., denkbar.

Glykolid in reiner, wäßriger Lösung.

Tabelle 9.			Tabelle 10.		
a = 0.0810	T(a) = 8.08		a = 0.0405	T(a) = 8.08	
t	T(x)	k	t	T(x)	k
30	3.85, 3.88	0.022, 0.022	30	4.19, 4.21	0.024, 0.025
60	5.70, 5.74	0.020, 0.021	60	6.00, 6.05	0.023, 0.023
Mittel 0.021			Mittel 0.024		

Glykolid in salzsaurer Lösung.

Tabelle 11.			Tabelle 12.		
a = 0.0810	[HCl] = 0.0270	T(a) = 8.08	a = 0.0405	[HCl] = 0.0236	T(a) = 8.08
t	T(x)	k	t	T(x)	k
30	3.74, 3.75	0.021, 0.021	30	3.87, 3.81	0.022, 0.021
60	5.64, 5.70	0.020, 0.020	60	5.71, 5.72	0.020, 0.021
Mittel 0.0205			Mittel 0.021		
Tabelle 13.			Tabelle 14.		
a = 0.0810	[HCl] = 0.0945	T(a) = 8.08	a = 0.0405	[HCl] = 0.0472	T(a) = 8.08
t	T(x)	k	t	T(x)	k
30	4.74, 4.70	0.029, 0.029	30	4.18, 4.17	0.024, 0.024
60	6.68, 6.66	0.029, 0.029	60	6.12, 6.08	0.024, 0.023
Mittel 0.029			Mittel 0.024		

Wegen der verhältnismäßig großen Geschwindigkeit, mit der sich die Verseifung des Glykolids vollzieht, ist es nicht möglich, mit irgend welcher Zuverlässigkeit den Verlauf der Reaktion zu verfolgen, ausgenommen in seinem letzten Teil, weshalb die Unsicherheit betreffend die Resultate hier etwas größer ist als beim Lactid. Auf dieselbe Weise wie beim Lactid wurde für Glykolid $k_1 = 0.0179$ und $k_2 = 0.119$ berechnet, und daraus wieder k_{ber} .

Übersichtstabelle II.

a	[HCl]	k	k_{ber}
0.0405	0.0236	0.021	0.021
0.0405	0.0472	0.024	0.0235
0.0810	0.0270	0.0205	0.021
0.0810	0.0945	0.029	0.029

Das Verhältnis ist prinzipiell dasselbe wie beim Lactid; der einzige Unterschied ist, daß die nicht katalysierte Reaktion hier mehr vorherrschend erscheint. In einer Lösung, die in bezug auf Wasserstoff-Ionen $1/10 \cdot n$ ist, vollzieht sich beim Lactid die Verseifung ohne Wasserstoff-ionen-Katalyse zu c : a 34 % und mit Wasserstoff-ionen-Katalyse zu 66 %; beim Glykolid sind die entsprechenden Zahlen 60 und 40 %.

Anhang:

In einer Notiz »Zur katalytischen Wirkung der Wasserstoff-Ionen bei Hydrolysen« (B. 52, 235 [1919]) macht Rud. Wegscheider darauf aufmerksam, daß schon vor den diesbezüglichen Untersuchungen der β -Lactone Fälle bekannt sind, wo Esterhydrolyse-Reaktionen von Wasserstoff-Ionen nicht katalytisch beschleunigt werden. Gemäß Beobachtungen und Untersuchungen von ihm und Mitarbeitern wie auch von anderen Forschern ist dies nämlich der Fall, teils bei einer Anzahl organischer Sulfonsäureester, teils bei gewissen Mineralsäureestern.

Lund, Chemisches Institut der Universität, Februar 1919.

89. Erwin Ott: Bemerkung zur Abhandlung des Hrn. Hugo Krause über ein neues Verfahren zur Bestimmung der Oxalsäure.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 12. Februar 1919.)

In seinem im vorletzten Heft der Berichte ¹⁾ eingehend beschriebenen Verfahren zur Bestimmung der Oxalsäure hebt der Verfasser ausdrücklich hervor, daß über die von ihm angewandte Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure in der Literatur bisher anscheinend nirgends etwas angegeben sei. Demgegenüber muß darauf hingewiesen werden, daß diese Reaktion in der qualitativ und quantitativ genau gleichen Form der Ausführung von mir im Jahre 1913 veröffentlicht wurde ²⁾. Im Anschluß an die äußerst glatt verlaufende Überführung substituierter Malonsäuren in ihre Anhydride durch Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Spuren von Schwefelsäure wurde auch für die Oxalsäure ein analoges Verhalten ³⁾ festgestellt, und die auch hier bei Zimmertemperatur quantitativ verlaufende Reaktion, der Zerfall in Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bei der Wasserabspaltung durch Annahme der Bildung von Oxalsäure-anhydrid, als unbeständigem Zwischenprodukt, erklärt. Die dort beschriebene quantitative Verfolgung des Reaktionsverlaufs läßt sogar mit aller Schärfe, durch die etwas zu hoch gefundene Kohlenoxydmenge, die nun von Hrn. Krause festgestellten Fehlerquellen (vom Essigsäure-anhydrid und dem Oxalsäurepulver eingeschlossene Luft) erkennen.

¹⁾ B. 52, 426 [1919].

²⁾ A. 401, 177 [1913].

³⁾ Später auch für die Acetylen-dicarbonensäure, vergl. E. Ott, B. 47, 2388 [1914].