

mit Wasser und zieht mit viel Äther aus. Nach dem Verdampfen hinterbleibt noch 0.05 g gelben Körpers (A), die durch Schwefel verunreinigt sind; dieser läßt sich durch Schwefelkohlenstoff entfernen. Die gelbe Substanz schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 175°; sie löst sich in verdünnter Salzsäure; beim Erwärmen wird die Lösung violett und scheidet Flocken aus.

Mikroanalyse Dr. Schöllner: 3.012 mg Sbst.: 8.305 mg CO₂, 1.510 mg H₂O. — 1.854 mg Sbst.: 0.222 ccm N (18.5°, 737 mm).

C₁₉H₁₇ON₃. Ber. C 75.25, H 5.61, N 13.86.
Gef. » 75.22, » 5.61, » 13.61.

Molekulargewichts-Bestimmung nach der von Rast verbesserten Bangerschen Methode:

Lösungsmittel Pyridin: 0.0090 g Sbst. in 0.072 g Pyridin; Konzentration der Lösung zwischen 0.52-n. und 0.37-n.

Ber. Mol.-Gew. 303. Gef. Mol.-Gew. kleiner als 337, größer als 240.

81. Hjalmar Johansson und Sidney M. Hagman: Zur Kenntnis der β -halogen-substituierten Fettsäuren und der β -Lactone.

(Eingegangen am 21. Januar 1922.)

Nach einer ursprünglich von E. Erlenmeyer¹⁾ aufgeworfenen und von nachfolgenden Forschern und Lehrbuch-Verfassern akzeptierten Hypothese sollte sich die bekannte Zersetzung der β -halogen-substituierten Säuren mit Soda in Natriumhalogenide, Kohlensäure und Olefin-Kohlenwasserstoffe über nicht für beständig angesehene β -Lactone vollziehen. Freilich erhielten nicht lange danach A. Einhorn und Mitarbeiter Substanzen, die mit Bestimmtheit als β -Lactone aufzufassen waren. Ihre Existenz glaubte man jedoch erklären zu können durch eine allerdings nicht klargelegte, aber auf Grund von Analogieschlüssen angenommene, stabilisierende Wirkung der Nitrogruppen, die diese ersten β -Lactone enthielten. Obgleich diese Anzahl sich seitdem erheblich vergrößert hat²⁾, scheint doch die Ansicht,

¹⁾ B. 13, 305 [1880]; 14, 320 [1881].

²⁾ Ausführliche Literaturangaben bei Hj. Johansson, »Några enkla, alifatiska β -lakterer«, Dissertation, Lund 1916 (C. 1916, II 557). Dem hier gegebenen Verzeichnis bekannter β -Lactone müssen noch die Lactone des 4-Diphenyl- und 4-Dimethyl-carboxy-methyl-chinols hinzugefügt werden, deren Beschreibung durch H. Staudinger der Aufmerksamkeit des Verfassers leider entgangen ist (B. 41, 1355 und 1358, Fußnote [1908]); siehe auch E. Ott: »Neuere Untersuchungen über Lactone, 1907–1915«, Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge 26 [1920].

daß ihre Existenzfähigkeit mehr als Ausnahmefall zu betrachten ist, sich erhalten zu haben; und da die genannte Hypothese über die stabilisierende Wirkung der Nitrogruppen nicht ausreichte, hat man gern andere analoge Erklärungsgründe heranziehen wollen.

Im Zusammenhang mit einer Beschreibung der drei theoretisch einfachsten β -Lactone: Propiolacton, β -Butyrolacton und Isobutyrolacton¹⁾ hat aber der eine von uns hervorgehoben, daß diese Substanzklasse weit größer sein dürfte, als zurzeit angenommen ist, und daß die Bildung von β -Lactonen aus β -halogensubstituierten Säuren wahrscheinlich ebenso häufig sein dürfte wie die Bildung von γ -Lactonen aus γ -halogensubstituierten Säuren unter entsprechenden Bedingungen. Der wesentliche Unterschied in den Voraussetzungen für die Isolierung der β - und der γ -Lactone liegt darin, daß die letzteren nach der Hydrolyse (Verseifung) aus den entsprechenden Oxsäuren zurückgebildet werden können, während die Hydrolyse der ersteren, soweit dies zurzeit bekannt ist, nicht umkehrbar ist und mithin verhindert werden muß, wenn man die Lactone erhalten will.

Bei den von Einhorn u. a. zuerst erhaltenen β -Lactonen lagen die Verhältnisse in dieser Beziehung besonders günstig. Sie waren nämlich sämtlich in Wasser schwer löslich; demgemäß fielen sie gleich nach ihrer Bildung aus und entzogen sich dadurch weiteren Umsetzungen. Als sie für sich oder mit Wasser erhitzt wurden, unterlagen sie, nebst anderen Reaktionen, auch der Spaltung nach der Erlenmeyerschen Hypothese, welche in dieser Tatsache ihre beste Stütze gehabt hat. Der eine von uns fand sich indessen veranlaßt, in seiner eben zitierten Arbeit dieser Hypothese in gewissem Sinne entgegen zu treten und die direkte Bildung von ungesättigtem Kohlenwasserstoff und die Lacton-Bildung als nebeneinander verlaufende Reaktionen anzusehen. Der Grund dafür war, daß das Natriumsalz der β -Brombuttersäure bei 32° zu 15% in Propylen und Kohlensäure zerfiel, während das gleichzeitig in einer Ausbeute von 60—70% isolierbare β -Butyrolacton keine Neigung zu einer derartigen Zersetzung zeigte, sei es als Substanz bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur oder in Wasserlösung. Zwar könnte man, was vielleicht beim Unterricht vorteilhaft wäre, sich die Alkylen-Bildung so vorstellen, daß ein gewisser Bruchteil des β -Lactons in statu nascendi in der fraglichen Weise zerfällt. Das wäre aber nur eine Operation ohne reelle Bedeutung. Dagegen ist es wahrscheinlich, daß die in den älteren Arbeiten oft konstatierte Bildung von Oxsäuren aus β -halogensubstituierten Säuren in der Regel über ein Lacton als Zwischenstadium verläuft.

¹⁾ Hj. Johansson (a. a. O.).

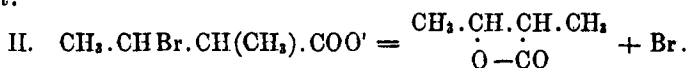
Die Gruppe der β -Lactone ist neuerdings noch durch zwei Repräsentanten bereichert worden, nämlich durch das Lacton der Äpfelsäure, das von B. Holmberg¹⁾, nachdem es früher von ihm und anderen bei mehreren Reaktionen als Zwischenprodukt angenommen worden war, isoliert werden konnte, und das Lacton der β -Oxy-camphersäure, das bei den Arbeiten über Konstitutionsbestimmungen in der Campher-Reihe von G. Komppa²⁾ erhalten wurde³⁾.

Auf Grund sowohl ihrer elementaren Stellung in dem System der organischen Chemie als auch ihrer in vielen Beziehungen bemerkenswerten Eigenschaften dürften die β -Lactone von größerem Interesse sein, als ihnen auf Grund der bisher über sie gewonnenen Kenntnisse entgegengebracht wird. Eine erweiterte und vertiefte Untersuchung über sie scheint also gut begründet. Wir haben deshalb die Möglichkeit der Herstellung noch zweier solcher Substanzen geprüft, nämlich des α -Methyl- β -butyrolactons und des α -Äthyl- β -butyrolactons⁴⁾. Es ist uns auch gelungen, sie aus den entsprechenden β -brom-substituierten Fettsäuren zu erhalten.

Durch Addition von Bromwasserstoff an Tiglinsäure erhielten R. Fittig und Pagenstecher⁵⁾ eine β -Brom- α -methyl-buttersäure, die, mit Soda neutralisiert, bei 100° Pseudobutylen in einer Ausbeute von 67 % gab. Die Verfasser scheinen aber anzunehmen, daß dieser Wert zu klein ist und daß die Zersetzung auch bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich in dieser Richtung verläuft. In teilweiser Übereinstimmung damit haben wir auch gefunden, daß sich die Zersetzung des Natriumsalzes der Säure zum größten Teil oder zu ca. $\frac{2}{3}$ gemäß der folgenden Gleichung vollzieht:



Der Rest wird dagegen hauptsächlich nach der Gleichung zersetzt:



Möglicherweise bilden sich aus einem geringen Bruchteil, höchstens einigen Prozent, auch noch eine ungesättigte Säure oder kompliziertere Reaktionsprodukte.

¹⁾ Svensk kemisk Tidskrift 30, 190 [1918].

²⁾ Vortrag bei »Det nordiske H. C. Ørsted-Møde i København 1920«.

³⁾ Über Anzeichen der Existenz von β -Phenyl-propiolacton siehe Th. Posner, B. 38, 2318 [1905] und A. Darapsky, J. pr. [2] 96, 251 [1917].

⁴⁾ Voraussetzung für *cis-trans*-Isomerie.

⁵⁾ A. 195, 109 [1879].

Beide Reaktionen sind monomolekular; ihr Verlauf wird mithin durch folgende Differentialgleichungen wiedergegeben werden können:

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

a bedeutet die Ausgangskonzentration, x die von der Reaktion I verursachte Konzentrationsverminderung bei der Zeit t, und y die entsprechende Größe, verursacht von der Reaktion II. Addition bezw. Division der beiden Gleichungen ergibt:

$$\frac{d(x + y)}{dt} = (k_1 + k_2) [a - (x + y)] \text{ bezw. } \frac{dx}{dy} = \frac{k_1}{k_2},$$

oder nach Integration und Bestimmung der Integrationskonstante:

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

Die Gesamtreaktion kann ziemlich gut verfolgt werden durch argentometrische Bestimmung der Brom-ionen-Konzentration ($x + y$), und wir haben auch in dieser Weise ziemlich konstante und für verschiedene Reihen gut übereinstimmende Werte für $k_1 + k_2$, Mittelwert 0.0113 (t in Minuten gerechnet) erhalten. Aus dem Verhältnis zwischen den zwei Reaktionsprodukten wird dann erhalten: $k_1 = 0.0075$ und $k_2 = 0.0038$ ¹⁾.

Die β -Brom- α -äthyl-buttersäure¹⁾ ist bereits hergestellt und untersucht worden von R. Fittig und A. Howe²⁾, welche konstatiert haben, daß dieselbe in schwach soda-alkalischer Lösung schnell zersetzt wird unter Bildung von Kohlensäure, Amylen, einer kleinen Menge Äthyl-crotonsäure und einer gleichfalls unbedeutenden Menge einer nicht krystallisierenden Säure (sicherlich α -Äthyl- β -oxy-buttersäure). Das erhaltene Amylen siedete bei 37—38° unter Zurücklassung einer sehr kleinen Menge einer erst über 160° siedenden, augenscheinlich durch Polymerisierung entstandenen Verbindung«. Aus der in derselben Abhandlung untersuchten α -Äthyl- α, β -dibrom-buttersäure erhielten sie unter denselben Bedingungen ein Brom-amylen, das größtenteils bei 110—112° destillierte, das aber unreinigt war durch eine bei ca. 175° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit. Die reine Substanz wurde nicht analysiert; die Verfasser glaubten jedoch gefunden zu haben, daß sie sauerstoff-haltig sei. Sie nahmen an, daß sie aus dem Amylen durch Oxydation entstanden war, wollten aber andererseits auch nicht leugnen, sie könne direkt aus der Säure gebildet worden sein. Es ist gar nicht unmöglich,

¹⁾ Über frühere kinetische Untersuchungen der Halogen-Abspaltung aus β -halogen-substituierten Säuren siehe: E. de Barr, Am. 22, 335 [1899]; H. Johansson, B. 48, 1262 [1915]; G. S. Simpson, Am. Soc. 39, 2453 [1917] und 40, 674 [1918].

²⁾ A. 200, 23 [1900].

daß Fittig und Howe hier β -Lactone in den Händen gehabt haben. Es war also zu erwarten, daß die Zersetzung der β -Brom- α -äthylbuttersäure in neutraler Lösung gemäß Gleichungen verlaufe, welche den für das niedrigere Homologe auf S. 649 aufgestellten entsprechen. Das Verhältnis zwischen den beiden Reaktionen ist merkwürdigerweise ungefähr dasselbe. Möglicherweise ist es jedoch ein wenig zugunsten der Lactonbildung verschoben (63 bezw. 37 %). Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind ebenfalls etwas größer: $k_1 + k_2 = 0.0164$ und $k_1 = 0.0104$, $k_2 = 0.0060$.

Die beiden Lactone werden am besten nach der für das β -Butyrolacton ausgearbeiteten Methode isoliert: Turbinieren der mit Natriumcarbonat-Lösung neutralisierten Säuren mit Chloroform, Abdestillieren des Chloroforms und Destillieren des Rückstandes unter vermindertem Drucke. Um die bestmögliche Ausbeute und ein reines Produkt zu erhalten, ist es vorteilhaft, saure Nebenprodukte während des Reaktionsverlaufes von Zeit zu Zeit mit einem kleinen Sodakrystall zu neutralisieren, das Chloroform ein paarmal zu erneuern, die Chloroform-Extrakte mit einigen ccm verd. Sodalösung zu waschen und die Extrakte vor dem Abdestillieren mit geschmolzenem Calciumchlorid scharf zu trocknen. Wasser oder Säuren geben nämlich in Berührung mit den Lactonen Additions- oder Zersetzungsprodukte, wodurch nicht nur die Ausbeute vermindert, sondern auch die Reinheit der Produkte aufs Spiel gesetzt wird. Unter Berücksichtigung der genannten Vorsichtsmaßregeln werden reine Lactone in nahezu theoretischer Ausbeute (natürlich unter Berücksichtigung der nicht beeinflussbaren Olefin-Bildung) erhalten.

Eine von den hervorstechendsten Eigenschaften der früher untersuchten β -Lactone war, daß ihre Verseifung nicht oder nur in geringem Maße von Wasserstoff-Ionen beeinflusst wurde. Der Verlauf der Hydrolyse von Propiolacton und Isobutyrolacton war streng monomolekular, und die Reaktionsgeschwindigkeit war in neutraler wie in salpetersaurer Lösung genau dieselbe; auch beim β -Butyrolacton war nahezu dasselbe der Fall; doch zeigte der Geschwindigkeitskoeffizient einen unbedeutend sinkenden »Gang«, und ein geringes Anzeichen für die Wasserstoff-ion-Katalyse war bemerkbar. Nach Holmberg walteten ungefähr dieselben, wiewohl infolge des Säure-Charakters vielleicht ein wenig komplizierteren Verhältnisse bei der sauren Verseifung der Lacton-äpfelsäure ob. Die Hydrolyse der beiden hier beschriebenen β -Lactone ist in ihren Grundzügen von derselben Art. Die Abweichung vom rein monomolekularen Verlauf ist jedoch so bedeutend und die Wasserstoff-ionen-Katalyse so merklich, daß eine Untersuchung der diese Abweichungen veranlassenden Nebenreaktionen

aussichtsvoll zu sein scheint. Schon in der ersten Mitteilung über β -Butyrolacton¹⁾ wurde vermutet, daß Parallel- oder Folgereaktionen sich geltend machten. Bei diesen beiden Lactonen haben wir konstatiert, daß durch Zusatz der Reaktionsprodukte (der Oxy Säuren) die Hydrolyse verlangsamt wird, und daß ein wenigstens scheinbar konstanter Geschwindigkeitskoeffizient erster Ordnung erhalten wird. Gleichzeitig, besonders gegen Ende der Reaktion, wurde eine von deutlichem Leuchtgas-Geruch begleitete Kohlensäure-Entwicklung bemerkt, die also über ein oder das andere Additionsprodukt von Oxy Säure und Lacton vor sich zu gehen scheint. Das hierher gehörende, schon vorliegende, experimentelle Material wird indessen erst im Zusammenhang mit einer von dem einen von uns geplanten Fortsetzung der Arbeit veröffentlicht werden.

Beschreibung der Versuche.

α -Methyl- β -brom-buttersäure,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$.

Die Säure wurde hergestellt nach der von Fittig und Pagenstecher²⁾ angegebenen, jedoch ein wenig modifizierten Methode. In einer mit Gummistöpsel und doppelten Hahnröhren versehenen Flasche wurden 40 g Tiglinsäure³⁾ mit 220 ccm farbloser, ca. 47-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt. Dann wurde die Mischung unter Kühlung mit Eis und Kochsalz mit brom-freiem Bromwasserstoff-Gas gesättigt. Die Tiglinsäure wurde dabei allmählich gelöst. Die Flasche wurde verschlossen und 3 Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, während welcher Zeit sich eine Kruste von klaren Krystallen an der Oberfläche der Flüssigkeit bildete. Nun wurde wieder unter Kühlung Bromwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach weiterem 3-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Mischung auf 185 g zerkleinertes Eis gegossen, wobei noch Krystalle gebildet wurden. Die Krystalle wurden abgesaugt und auf dem Filter in Kohlenstofftetrachlorid gelöst, womit auch die Flüssigkeit zweimal extrahiert wurde. Die vereinigten Extrakte wurden bis zu einem Gewicht von ca. 90 g eingedunstet. Beim Abkühlen erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, aus welchem 53 g schwach gelblicher Substanz abgesaugt wurden; diese wurde, um das Kohlenstofftetrachlorid völlig zu entfernen, im Vakuum über Paraffin getrocknet. Durch erneutes Einengen der Mutterlauge wurden noch

¹⁾ Hj. Johansson, B. 48, 1262 [1915]. ²⁾ a. a. O.

³⁾ Im Zusammenhang mit der Herstellung von Tiglin- und α -Äthylcrotonsäure sind einige Beobachtungen von Interesse gemacht worden, die in anderem Zusammenhang veröffentlicht werden sollen.

11 g bräunlicher Säure erhalten. Die Gesamtausbeute war also 88% der berechneten. Die Säure hatte das richtige Äquivalentgewicht und war für präparative Zwecke direkt verwendbar. Ein Teil wurde aus Petroläther umkrystallisiert. 32 g Säure wurden leicht von 30 ccm Petroläther (Sdp. 60°) gelöst. Nach Abkühlen mit Eis und Kochsalz konnten 26.7 g rein weißer Säure abgesaugt und im Vakuum über Paraffin getrocknet werden. Schmp. 63–64°.

0.0945 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation (Phenol-phthalein) 4.71 ccm 0.1107-n. Baryt. — 0.1127 g Sbst.: 6.13 ccm Baryt. — 0.1383 g Säure wurden mit überschüssigem Baryt in der Wärme zersetzt, die Lösung mit Salpetersäure neutralisiert, mit einer zur Ausfällung des Bariums hinreichenden Menge Kaliumchromat-Lösung versetzt und mit 13.29 ccm 0.05738-n. Silbernitrat-Lösung titriert.

$C_5H_3O_2Br$ (181.0). Ber. Äquiv.-Gew. 181.0, Br 44.15.
Gef. » 181.2, 180.8, » 44.07.

Bei der Äquivalentgewichts-Bestimmung wurde die Säure in einigen ccm Alkohol gelöst und auf Grund ihrer leichten Zersetzbarkeit in Gegenwart von Eis titriert.

Mit der in dieser Weise umkrystallisierten Säure wurden einige orientierende kinetische und präparative Zersetzungsversuche ausgeführt, von denen hier die instruktivsten angeführt werden mögen. Die kinetischen Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß eine bestimmte Menge auf einem Platinblech abgewogener Säure in einen im Thermostaten stehenden, die äquivalente Menge Natronlauge enthaltenden Kolben hineingegeben und dann kräftig umgeschüttelt wurde. Nach bestimmten Zeiten wurde die Reaktion durch Ausgießen auf reines, zerstoßenes Eis gehemmt. Darauf wurde schnell titriert, zuerst mit Natron und Phenol-phthalein und dann mit Silbernitrat und Kaliumchromat. Die argentometrische Titration wird dadurch erschwert, daß das Silbersalz der Säure sehr unbeständig ist und sich schnell zersetzt. Wirklich zuverlässige Bestimmungen sind deshalb nicht möglich, aber nach einiger Übung können doch ziemlich gute Resultate erhalten werden.

In den Tabellen bedeutet:

t die Zeit in Minuten,

a die Anfangskonzentration in Mol/l,

T (Alk) den Verbrauch von ccm 0.1301-n. Natron,

T (Ag) » » » » 0.05738-n.-Silbernitrat-Lösung,

T (a) » » » » » » » » , nach
vollständiger Zersetzung,

$$k = k_1 + k_2 = \frac{1}{0.4343 t} \log \frac{T(a)}{T(a) - T(Ag)}$$

Temperatur 25.0°,

Tabelle 1.

0.100 g Säure + 4.24 ccm Natron
+ 1.28 ccm Wasser;

a = 0.100, T(a) = 9.61.

t	T (Alk)	T (Ag)	k
15	0.09	1.58	0.0119
30	0.11	2.82	0.0116
55	0.12	4.38	0.0111
90	0.10	6.09	0.0112
130	0.12	7.32	0.0111
		Mittel	0.0114

Tabelle 2.

0 100 g Säure + 4.24 ccm Natron
+ 50.01 ccm Wasser;

a = 0.0101, T(a) = 9.61.

t	T (Alk)	T (Ag)	k
15	0.12	1.52	0.0115
30	0.18	2.75	0.0112
55	0.29	4.49	0.0114
90	0.40	6.14	0.0113
130	0.26	7.24	0.0108
		Mittel	0.0112

T (Alk) blieb in allen Versuchen nahezu unverändert. Hieraus darf geschlossen werden, daß keine anderen sauren Produkte als Kohlensäure in nennenswerter Menge gebildet worden sind. Der geringe »Gang« der Koeffizienten ist den schon hervorgehobenen Fehlern der Titration zuzuschreiben. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Reihen ist vorzüglich, was für die Richtigkeit der angewandten Differentialgleichung entscheidend ist.

Die Anteile der beiden Hauptreaktionen an der Zersetzung wurden durch Kohlensäure-Bestimmung ermittelt. Eine bestimmte Menge Säure wurde auf einem Platinblech abgewogen und in einen Kolben hineingegeben, der die äquivalente Menge Natronlauge enthielt. Durch den verschlossenen und im Thermostaten bei 25° stehenden Kolben wurde während 7 Stdn. kohlenstofffreie Luft geleitet, die dann einen zweiten Kolben, der eine abgemessene Menge Barytlösung und Bariumchlorid enthielt, passierte. Nachdem das Bariumcarbonat krystallinisch geworden war (was durch Erwärmung beschleunigt werden kann), wurde die Barytlösung mit Salpetersäure zurücktitriert¹⁾. Zwei verschiedene Versuche gaben Kohlensäure-Mengen, die 64.5 und 68.5 % der α -Methyl- β -brom-buttersäure entsprachen. Das Mittel von 66.5 % kommt dem Resultat von Fittig und Pagenstecher (67 % bei 100°) sehr nahe. Durch direkt ausgeführte Versuche haben wir auch bestätigt, daß Temperaturänderungen von 20–100° keine merkbare Verschiebungen in der Kohlensäure-Menge bewirken. Da also $\frac{2}{3}$ der Säure in Kohlensäure und Pseudobutylene zersetzt werden, bleibt nur $\frac{1}{3}$ für die Lactonbildung übrig.

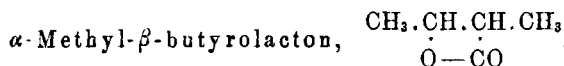
Bei einem ersten Versuch, das Lacton herzustellen, der im wesentlichen dem weiter unten als Darstellungsweise beschriebenen entsprach, wurde auch das Lacton in einer Ausbeute von 30 % der angewandten Säure erhalten. Da aber der große Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch auf die Art der Reaktion seit langem bekannt ist, könnte man sich denken, daß, wenn die Reaktion in einem anderen Medium, beispielsweise Alkohol,

¹⁾ Über die Methode siehe K. A. Vesterberg, Ph. Ch. 70, 551 [1909].

stattfände, die Lactonbildung begünstigt sein könnte. Versuche haben aber gezeigt, daß das Verhältnis gerade entgegengesetzt ist.

10 g Säure wurden in 15 ccm absol. Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen Phenol-phthalein-Lösung versetzt und mit Natriumalkoholat neutralisiert. Nach 2½-stündigem Stehen bei 55° wurde das ausgefallene Bromnatrium (4.5 g, ber. 5.7 g) abfiltriert, nach Abdestillieren des größten Teils des Alkohols der Rückstand mit 25 ccm Äther versetzt, filtriert, Alkohol und Äther abgetrieben und der Rest im Vakuum destilliert. Dabei wurden nur 0.9 g Lacton, 16% der Säure entsprechend, erhalten.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß Silbersalze oft in anderer Weise als die übrigen Metallsalze reagieren. Sie sind auch bei der Herstellung von einigen der früher bekannten β -Lactone angewandt worden. Bei einem Versuche mit dem Natriumsalze der Säure und Silbernitrat wurden 75% Tiglinsäure, ein wenig Kohlensäure und Pseudobutylen, aber kein Lacton erhalten.



25 g α -Methyl- β -brom-buttersäure wurden in 15 ccm Wasser aufgeschlämmt und unter Turbinieren mit 19.8 g krystallisierter Soda in 20 ccm Wasser neutralisiert. Als die Säure gelöst war, wurden 40 ccm Chloroform zugesetzt und die Mischung während 4 Stdn. bei ca. 30° turbiniert. Das Chloroform wurde zweimal (nach ca. 50 bzw. 80 Min.) erneuert. Als die Flüssigkeit während der Reaktion schwach sauer wurde, neutralisierte man sie mit kleinen Sodakristallen (im ganzen 0.7 g). Die Chloroform-Extrakte wurden durch trocknes Papier filtriert und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp.₃₁ 56–57°. Ausbeute: 4.0 g, entspr. 29% der Säure. Bei zwei weiteren in derselben Weise bei 40° durchgeführten Synthesen wurde dieselbe Ausbeute erhalten.

Das erhaltene Lacton reagierte schwach sauer, und auch die Analysen deuteten auf Verunreinigungen hin. Erneute Destillation gab jedoch kein besseres Resultat. Das Lacton wurde dann in der 5-fachen Menge Chloroform gelöst und 2 Min. mit einigen ccm Sodalösung durchgeschüttelt. Darauf wurde wie vorher mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Nun wurde ein neutrales Lacton, Sdp.₃₁ 67–67.5°, erhalten.

0.1512 g Sbst.: 0.3331 g CO₂, 0.1067 g H₂O. — 0.1463 g Sbst.: 0.3198 g CO₂, 0.1072 g H₂O.

C, H₈O₂ (100 l). Ber. C 59.97, H 8.05.
Gef. » 60.10, 59.64, » 7.90, 8.19.

0.1809 g Sbst. wurden mit 25.73 ccm 0.07921-n. Natron versetzt. Am nächsten Tage wurde mit 2.39 ccm 0.09692-n. Salpetersäure zurücktitriert. Zur Verseifung verbrauchte das Lacton also 22.81 ccm Natron, ber. 22.81 ccm.

α -Methyl- β -butyrolacton ist eine farblose, leichtflüssige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Sie erstarrt bei ca. -30° und schmilzt wieder bei ca. -24° . Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich, aber nicht damit mischbar. Mit Alkohol, Äther und Chloroform ist sie dagegen in allen Verhältnissen mischbar.

Spez. Gew. 1.2893 ccm Sbst. (20°) wogen 1.2711 g, 1.2700 g, 1.2706 g. $D_{20} = 0.9862$. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Äther zu 101.7, 111.3, 112.2 bestimmt; ber. 100.1.

α -Äthyl- β -brom-buttersäure, $\text{CH}_3\text{.CHBr.CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{.COOH}$.

15 g einer flüssigen Mischung der beiden stereoisomeren, aus Diäthyl-glykolsäure durch Destillation erhaltenen α -Äthyl-croton-säuren wurden zu 80 ccm 47-proz. farbloser Bromwasserstoffsäure gesetzt. In Übereinstimmung mit einer Angabe von P. Bagard¹⁾ verwandelte sich in kurzer Zeit alles in die krystallisierte, stabile, bei 35° schmelzende Form. Unter Kühlung mit Eis und Kochsalz wurde nun Bromwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die krystallisierte Säure ging dabei schließlich in Lösung. Nach 3-tägigem Stehen in verschlossener Flasche bei Zimmertemperatur wurde aufs neue mit Bromwasserstoff unter Kühlung gesättigt. Allmählich bildete sich ein braunes Öl auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Nach im ganzen 7 Tagen wurde die Mischung auf Eis ausgegossen, wobei das Öl zum größten Teil krystallisierte. Die Krystalle wurden abgesaugt und auf dem Filter in Kohlenstoff-tetrachlorid gelöst womit auch die Flüssigkeit extrahiert wurde. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bis zu einem Gesamtgewicht des Rückstandes von 28 g und dem Abkühlen mit Eis und Kochsalz konnten dann 20 g einer etwas graubraunen Substanz abgesaugt werden. Ausbeute: 78 %. Dieselbe Ausbeute wurde bei einem zweiten Versuch erhalten. Nach dem Trocknen im Vakuum über Paraffin schmolz die Säure bei 20° und hatte das Äquivalentgewicht 193.4 statt 195.0° , war also ziemlich rein. Sie ist äußerst leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Kohlenstoff-tetrachlorid, etwas weniger löslich in Petroläther, der sich deshalb als Umkrystallisierungsmittel eignet: 22 g Säure wurden unter mäßigem Erwärmen in 10 g Petroläther gelöst. Nach Kühlung mit Eis und Kochsalz konnten 8 g feinkrystallinischer,

¹⁾ Action de la chaleur sur les acides-alcool- α ; Dissertation, Nancy 1906.

schwach gelblicher Säure abgesaugt werden, die nach dem Trocknen im Vakuum über Paraffin den Schmp. 25° hatte.

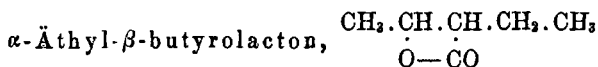
0.2260 g Säure wurden in ein wenig Alkohol gelöst und verbrauchten in Gegenwart von Eis 8.95 ccm 0.1301-n. Natron zur Neutralisation. Dieselbe Lösung wurde dann mit einem Überschuß von Natron auf dem Wasserbade erhitzt und mit Salpetersäure neutralisiert. Bei der Titration mit 0.05786-n. Silbernitrat verbrauchte sie 20.04 ccm. — 0.1185 g SbSt.: 4.69 ccm 0.1301-n. Natron.

$C_6H_{11}O_2Br$ (195.0). Ber. Äquiv.-Gew. 195.0, Br 40.99.
Gef. „ 194.1, 194.2, „ 41.01.

In derselben Weise wie bei dem niedrigeren Homologen wurden einige Zersetzungsversuche ausgeführt. Die Bezeichnungen sind völlig analog, und dasselbe gilt auch für die Kommentare zu den Resultaten. Die Temperatur bei den kinetischen Versuchen war 25.0°.

Tabelle 3.				Tabelle 4.			
0.100 g Säure + 3.96 ccm Natron + 1.19 ccm Wasser; a = 0.100, T(a) = 8.87.				0.105 g Säure + 4.16 ccm Natron + 50.01 ccm Wasser; a = 0.00999, T(a) = 9.31.			
t	T(Alk)	T(Ag)	k	t	T(Alk)	T(Ag)	k
15	0.10	2.06	0.0175	15	0.18	2.14	0.0174
25	0.10	3.00	0.0165	50	0.29	5.11	0.0159
50	0.08	4.71	0.0151	75	0.41	6.57	0.0163
75	0.11	6.29	0.0164	100	0.52	7.40	0.0158
100	0.13	7.11	0.0162				Mittel 0.0164
			Mittel 0.0163				

Kohlensäure-Bestimmungen ergaben als Mittelwert, daß ca. 63 % von der Säure in neutraler Lösung in Kohlensäure und Amylen zerfallen. Für eine eventuelle Lactonbildung sollten also 37 % übrig sein.



32.1 g α -Äthyl- β -brom-buttersäure wurden in 15 ccm Wasser aufgeschlämmt und unter Turbinieren mit 23.5 g kryst. Soda in 30 ccm Wasser gelöst, versetzt. Nachdem die Säure gelöst war, wurde mit 40 ccm Chloroform während 6 Stdn. bei Zimmertemperatur turbiniert. Das Chloroform wurde zweimal (nach 80 Min. bzw. 2 Stdn.) erneuert. Während des Versuches wurde Soda zugesetzt, so daß sich die Flüssigkeit neutral hielt, wozu 3.0 g verbraucht wurden. Nach Filtrieren und Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium wurde das Chloroform abdestilliert, wobei zunächst 2 g einer leichtflüssigen, brennbaren Flüssigkeit — zweifellos Amylen — erhalten wurden. Bei der Vakuum-Destillation des Rückstandes wurden 5.96 g Lacton,

Sdp.₁₇ 77—85°, 32 % der Säure entsprechend, erhalten. Eine in derselben Weise ausgeführte, neue Darstellung gab 31 %. Das erhaltene Lacton war noch nicht rein und mußte daher in ähnlicher Weise wie sein oben beschriebenes Homologes gereinigt werden. Dabei wurde es völlig neutral und zeigte dann den Sdp.₁₈ 79—81°.

0.1530 g Sbst.: 0.3539 g CO₂, 0.1232 g H₂O — 0.1818 g Sbst.: 0.4206 g CO₂, 0.1429 g H₂O.

C₈H₁₀O₂ (114.1). Ber. C 63.13, H 8.83.

Gef. » 63.10, 63.11, » 9.01, 8.80.

0.1251 g Sbst. wurden in 18.81 ccm 0.07902 *n*. Natron gelöst. Am nächsten Tage wurde mit 4.03 ccm 0.09653 *n*. Salpetersäure zurücktitriert. Das Lacton verbrauchte zur Verseifung 13.91 ccm Natron, ber. 13.87 ccm.

α-Äthyl-β-butyrolacton ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, die in allen Verhältnissen mit Alkohol, Äther und Chloroform mischbar ist. Die bei Zimmertemperatur gesättigte Wasserlösung ist 0.22-*n*. und enthält 2.46 g in 100 ccm, was so ermittelt wurde, daß zu einer gewissen Menge Lacton unter Umschütteln so viel Wasser gesetzt wurde, daß eben eine klare Lösung entstand. Der Gehalt an Lacton wurde ermittelt durch Verseifung einer abgemessenen Menge der Lösung mit überschüssigem Baryt und Rücktitrieren mit Salpetersäure. Das Lacton erstarrte bei —50° noch nicht vollständig, war aber erst bei —25° völlig durchgeschmolzen.

Spez. Gew. 1.2893 ccm Lacton wogen bei 20° 1.2504 g, 1.2507 g und 1.2508 g. D₂₀ = 0.9700.

Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Äther zu 116.3, 111.8 und 116.8 bestimmt; ber. 114.1.

Lund, Chem. Institut der Universität.

82. Walter Fuchs und Walter Stix: Über die Tautomerie der Phenole, V.: Dioxy-1.5- und Dioxy-2.7-naphthalin¹⁾.

(Eingegangen am 20. Januar 1922.)

Die Möglichkeit, daß Hydroxylverbindungen der Naphthalin-Reihe Tautomerie zeigen, ist kürzlich von Friedländer²⁾ hervorgehoben worden. Wir haben, in Fortsetzung der Untersuchungen des einen von uns, bei den im Titel genannten Verbindungen die Fähigkeit zu tautomerer Reaktion experimentell nachweisen können.

Was zunächst die 1.5-Verbindung anlangt, so kann diese in den beiden tautomeren Formen II. und III. auftreten. Wie man sieht,

¹⁾ Vorangehende Mitteilung: B. 54, 249 [1921].

²⁾ B. 54, 620 [1921]; daselbst weitere Hinweise.