

Aus diesen Figuren und aus Tabelle II sind die Aktivitäts- p_s -Kurven konstruiert worden (Fig. 3). In Tabelle III wird zusammenfassend das Ergebnis der Affinitätsmessungen mitgeteilt.

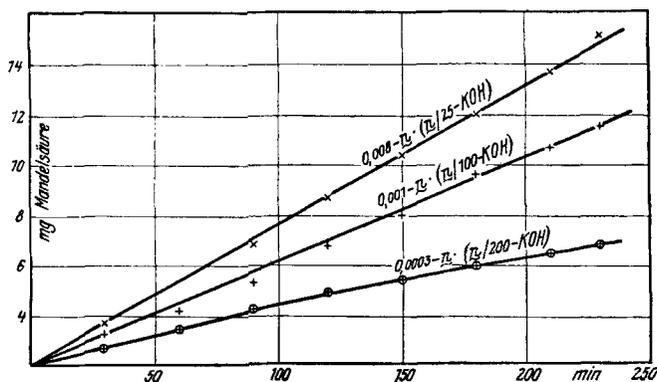


Fig. 8.
Racem. Mandelsäure-ester.

Tabelle III.

Einfluß der Substrat-Konzentration [S] auf die Hydrolyse von (+)- und (-)-Mandelsäure-äthylester.

Auf 50 ccm Ester-Lösung je 0.4 L_1' -E. bei $p_H = 7$ und 25° .

—log [S]	In 25 Min. gebildete Mandelsäure (mg) aus		—log [S]	In 25 Min. gebildete Mandelsäure (mg) aus	
	(-)-Ester	(+)-Ester		(-)-Ester	(+)-Ester
[0.779]	[2.29]	[1.77]	2.10	2.08	1.49
[1.080]	[1.90]	[1.58]	2.70	1.45	1.25
1.381	2.47	1.55	3.00	1.00	1.06
1.682	2.44	1.46	3.50	0.40	0.63
1.983	2.21	1.37	4.00	0.21	0.36

Die Werte in eckiger Klammer, die in der Nähe des Sättigungszustandes der Ester-Lösungen liegen, sind in Fig. 3 unberücksichtigt gelassen.

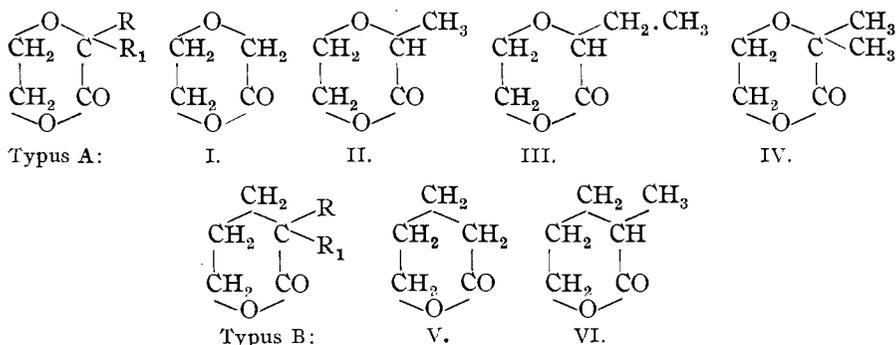
138. Elias Hollo: Untersuchungen über den Einfluß des Ring-Sauerstoffatoms auf die Reaktionsgeschwindigkeit gewisser Lactone.

(Eingegangen am 8. März 1928.)

Heterocyclen, in denen neben Kohlenstoff Sauerstoff an der Ringbildung beteiligt ist, kommen sehr häufig in Kohlenhydraten vor¹⁾; das Interesse an den entsprechenden einfachen Ringverbindungen, die bisher noch verhältnismäßig wenig erforscht sind, ist daher im Wachsen.

¹⁾ siehe z. B.: Amé und Jaques Pictet, *Helv. chim. Acta* **4**, 788 [1921]; Bergmann, Miekeley und Stather, *B.* **56**, 2255 [1923]; Pictet und Stricker, *Helv. chim. Acta* **7**, 711 [1924]; Irvine und Mitarbeiter, *C.* **1926**, II 1264.

Die vorliegende Untersuchung befaßt sich vor allem mit gewissen 6-Ring-Verbindungen, in denen neben Kohlenstoff zwei Sauerstoffatome als Ringglieder in Stellung 1.4 vorhanden sind, d. b. mit Lactonen, die zum Typus A gehören: Glykolsäure-äthylenester (I), α -Oxy-propionsäure-äthylenester (II), α -Oxy-*n*-buttersäure-äthylenester (III) und α -Oxy-isobuttersäure-äthylenester (IV)²⁾. Zur Klärung der Öffnungs- und Schließungs-Verhältnisse des Ringes wurde die Hydrolysen- und Lactonisierungs-Geschwindigkeit dieser Äther-lactone erforscht. Um die Spezialwirkungen des Ring-Sauerstoffatoms (Äther-Sauerstoffs) festzustellen, wurden außerdem zum Vergleich die entsprechenden Geschwindigkeiten der gewöhnlichen δ -Lactone vom Typus B, umfassend δ -Valerolacton (V) und α -Methyl- δ -valerolacton (VI), bestimmt.



Die bisher bekannten Darstellungsmethoden dieser Verbindungen geben im allgemeinen sehr schlechte Ausbeuten. Der größte Teil der auf die Untersuchungen verwendeten Zeit mußte deshalb für das Auffinden besserer Darstellungsmethoden verbraucht werden.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindungen in Wasser wurden die Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeit in 50-volumproz. Wasser-Aceton-Lösung ausgeführt; die Temperatur war dabei $25 \pm 0.1^{\circ}$. Als Katalysator wurde Salzsäure angewendet. Von Zeit zu Zeit wurden entnommene Proben mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung bei 0° titriert. Als Indicator diente Phenolphthalein.

Die Konstanten der Hydrolysen- und Lactonisierungs-Geschwindigkeiten wurden unter Anwendung der bekannten Formeln:

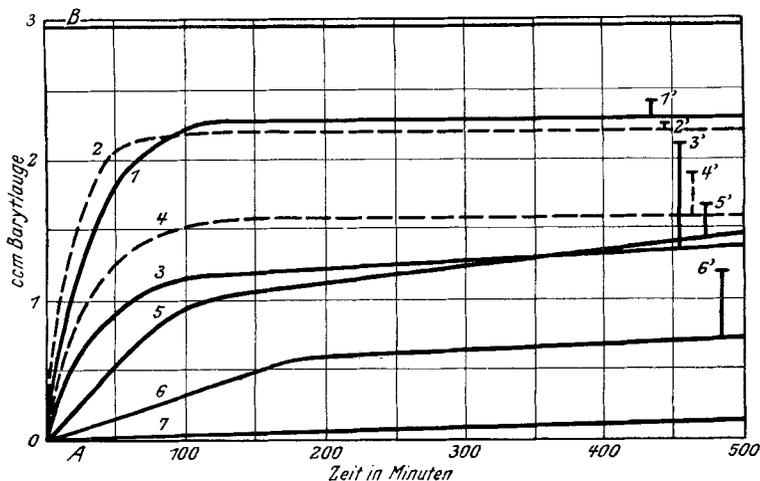
$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x-x/K} \quad \text{und} \quad \frac{k_1}{k_2} = K$$

berechnet, in denen k_1 = Hydrolysen-Geschwindigkeit, k_2 = Lactonisierungs-Geschwindigkeit, K = Gleichgewichtskonstante, a = ursprüngliche Lacton-Menge, x = hydrolysierte Lacton-Menge und t = Zeit bedeutet.

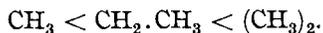
Die Kurven in der Figur auf S. 897 geben die auf 0.02-norm. Lacton-Lösungen reduzierten Mengen von 0.03374-n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung wieder, welche bei der Titrierung der aus den Lactonen gebildeten Oxy-säuren verbraucht wurden. Wenn man die Kurven des Glykolsäure-äthylenesters (1) und des δ -Valerolactons (2) miteinander vergleicht, bemerkt man, daß die Hydrolyse

²⁾ Für diese Lactone ist der Name Äther-lactone gebräuchlich geworden, weil die ihnen entsprechenden Oxy-säuren zugleich Äther-säuren sind.

beim δ -Valerolacton sich im Anfang schneller vollzieht, aber die Gleichgewichtslage ($2'$) niedriger als beim Glykolsäure-äthylenester ($1'$) ist. Die Methylderivate der beiden Verbindungen, der α -Oxy-propionsäure-äthylenester (3 und $3'$) und das α -Methyl- δ -valerolacton (4 und $4'$), stehen in demselben Verhältnis zueinander; die Hydrolyse vollzieht sich nur langsamer, und die Gleichgewichtslagen sind niedriger als bei den ersteren — ein Umstand, der von dem Einfluß der Methylgruppen herrührt. Bei dem Äthylderivat des Glykolsäure-äthylenesters, dem α -Oxy-*n*-buttersäure-äthylenester (5), voll-



zieht sich die Hydrolyse noch langsamer, und die Gleichgewichtslage ($5'$) ist wiederum niedriger, und bei dem analogen Dimethylderivat, dem α -Oxy-*iso*-buttersäure-äthylenester (6), geht die Hydrolyse noch etwas langsamer vor sich, und die Gleichgewichtslage ($6'$) ist noch etwas niedriger als bei den vorgenannten Estern. Der die Hydrolyse verlangsamende und die Gleichgewichtslage senkende Einfluß der Alkylgruppen ist also nach ihrem Größenverhältnis der folgende:



Kurve 7 zeigt die Hydrolyse des Glykolsäure-äthylenesters unter der Einwirkung des Wassers. AB entspricht der für die vollkommen hydrolysierten Lactone verbrauchten Barytlauge-Menge.

In Tabelle I sind die aus den Hydrolysen-Versuchen der fraglichen Lactone errechneten Konstanten und die Prozentzahlen der im Gleichgewichtszustand hydrolysierten Lactone eingetragen. Die Konstanten sind auf 1-n. Lösungen der katalysierenden Säuren reduziert³⁾. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist allerdings der Konzentration der katalysierenden Säure nur annähernd proportional. Beim Glykolsäure-äthylenester wurde für 0.1428-n. Salzsäure $\frac{k_1 + k_2}{c} = 1.014$ (c = Normalität der katalysierenden Säure) und für 0.02719-n. Salzsäure $\frac{k_1 + k_2}{c} = 0.980$ erhalten. Beim δ -Valero-

³⁾ Im experimentellen Teil sind neben den reduzierten Konstanten auch die ursprünglichen mitgeteilt.

lacton sind die entsprechenden Zahlen 0.1428 und 1.825, bzw. 0.02719 und 1.871.

Die aus den in der Nähe der Gleichgewichtslage ausgeführten Messungen errechneten Konstanten werden immer kleiner, je mehr man sich der Gleichgewichtslage nähert. Dies rührt wohl von irgendwelchen Nebenreaktionen her⁴⁾. Bei Errechnung der Konstanten sind nur die zu Beginn der Bestimmungen erhaltenen Werte, zu welcher Zeit die Nebenreaktionen kleiner sind, in Betracht gezogen worden; die Versuche wurden aber bis zu einem Zeitpunkt fortgeführt, an welchem schon der größte Teil der sich hydrolysierenden Lactone verseift war. Beim Zeichnen der die Hydrolyse darstellenden Kurven sind auch die späteren Werte in Betracht gezogen worden.

Die verseifende Einwirkung des Wassers ist beim Errechnen der Konstanten nicht berücksichtigt worden. Diese Einwirkung ist für die Zeit, für welche die Konstanten errechnet worden sind, verhältnismäßig klein. Vom Glykolsäure-äthylenester wurden unter der Einwirkung des Wassers in 2 Stdn. nur 1.6% verseift, die Konstanten aber sind im allgemeinen für noch kürzere Zeit errechnet. Auch eine Autokatalyse ist nicht besonders in Betracht gezogen worden.

Tabelle I.

	K	$\frac{k_1 + k_2}{c}$	$\frac{k_1}{c}$	$\frac{k_2}{c}$	Beim Gleichgewichtszustand in Oxy-säure verwandelte Lacton-Menge in %
Glykolsäure-äthylenester	4.286	0.980	0.795	0.185	81.1
α -Oxy-propionsäure-äthylenester.	2.393	0.519	0.366	0.153	70.5
α -Oxy- <i>n</i> -buttersäure-äthylenester	1.261	0.283	0.158	0.125	55.8
α -Oxy-isobuttersäure-äthylenester	0.671	0.101	0.041	0.061	40.2
δ -Valerolacton	2.942	1.871	1.396	0.475	74.6
α -Methyl- δ -valerolacton	1.742	1.021	0.649	0.372	63.5

In Tabelle IIA ist angegeben, wieviel Prozent die in Tabelle I aufgeführten Werte der Alkylderivate des Glykolsäure-äthylenesters von den entsprechenden Werten des Glykolsäure-äthylenesters betragen. In Tabelle IIB ist berechnet, wieviel Prozent die in Tabelle I aufgeführten Werte des α -Methyl- δ -valerolactons von den entsprechenden Werten des δ -Valerolactons betragen. Aus den Tabellen geht hervor, daß die mit dem Kohlenstoffatom, das dem Carbonyl am nächsten ist, vereinigten Alkylgruppen sowohl die Hydrolysen- als auch die Lactonisierungs-Geschwindigkeit vermindern und die Beständigkeit des Lactons fördern. Die Wirkung zweier Methylgruppen ist beträchtlich größer als die einer Äthylgruppe, und die einer solchen wiederum größer als die einer Methylgruppe. Bemerkenswert ist, daß der verlangsamende Einfluß der Alkylgruppen viel größer hinsichtlich der Hydrolysen- als der Lactonisierungs-Geschwindigkeit ist.

⁴⁾ vergl. Skrabal und Sperk, Monatsh. Chem. **38**, 191 [1917]; Ringer und Skrabal, Monatsh. Chem. **43**, 518 [1922].

Tabelle II.

	K	$\frac{k_1 + k_2}{c}$	$\frac{k_1}{c}$	$\frac{k_2}{c}$	Beim Gleichgewichtszustand in Oxy-säure verwandelte Lacton-Menge Mol.-%
	%	%	%	%	
A.					
Glykolsäure-äthylenester	100	100	100	100	100
α -Oxy-propionsäure-äthylenester .	55.8	52.9	46.0	82.4	87.0
α -Oxy-n-buttersäure-äthylenester	29.4	29.0	19.9	67.6	68.8
α -Oxy-isobuttersäure-äthylenester	15.7	10.3	5.1	32.7	49.5
B.					
δ -Valerolacton	100	100	100	100	100
α -Methyl- δ -valerolacton	59.2	54.6	46.5	78.5	85.1
C.					
δ -Valerolacton	100	100	100	100	100
Glykolsäure-äthylenester	145.7	52.4	56.9	39.1	108.6
D.					
α -Methyl- δ -valerolacton	100	100	100	100	100
α -Oxy-propionsäure-äthylenester .	137.4	50.8	56.4	41.0	111.0

Dieser Einfluß der Alkyle kann zum Teil durch den chemischen Charakter der Substituenten bedingt sein. In der Hauptsache ist er jedoch sterischer Art, da die substituierenden Gruppen die für die Beständigkeit der Lactone günstige Konfiguration fördern⁵⁾.

Die erhaltenen Ergebnisse stimmen in den Hauptzügen mit früheren Resultaten über den Einfluß der substituierenden Alkyle auf die Beständigkeit der Lactone überein⁶⁾. Beachtenswert ist jedoch der sehr verschieden große und im allgemeinen verhältnismäßig bedeutende Einfluß der einzelnen Alkylgruppen. Auch der Einfluß der bei den aliphatischen Carbonsäure-estern mit dem α -Atom verbundenen Alkyle auf die Hydrolysen-Geschwindigkeit macht sich nach Palomaa⁷⁾ im allgemeinen in gleicher Richtung geltend, ist aber verhältnismäßig kleiner.

Aus Tabelle IIC ersieht man, in welchem prozentualen Verhältnis die in Tabelle I erwähnten Werte des Glykolsäure-äthylenesters zu den entsprechenden Werten des δ -Valerolactons stehen, und aus Tabelle IID wird ersichtlich, in welchem prozentualen Verhältnis die Werte des α -Oxy-propionsäure-äthylenesters zu den entsprechenden Werten des α -Methyl- δ -valerolactons stehen. Der an das α -Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoff hebt also die Gleichgewichtskonstanten im Vergleich zu der Methylgruppe um etwa 37—46%. Die Summe der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten dagegen erniedrigt er um nahezu die Hälfte, die Hydrolysen-Geschwindigkeit vermindert er ungefähr bis auf 56—57% und die Lactonisierungs-Geschwindigkeit bis auf 39—41%. Die beim Gleichgewichtszustand hydrolysierte Lacton-

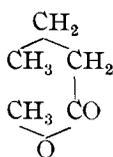
⁵⁾ vergl. Hjelt, Ahrenssche Samml. chem.-techn. Vortr. 8, 143 [1903].

⁶⁾ vergl. Hjelt, *ibid.*, S. 142—146; Henry, *Ztschr. physikal. Chem.* 10, 129 [1892].

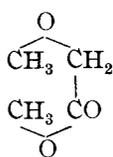
⁷⁾ *Ann. Acad. Scient. Fenn. Ser. A, Bd. 4, Nr. 2, S. 8—10* [1913].

Menge vermehrt er um ungefähr 9–11%. Bemerkenswert ist, daß das Sauerstoffatom als Ringglied die Lactonisierungs-Geschwindigkeit verhältnismäßig stärker verlangsamt als die Hydrolysen-Geschwindigkeit. Das Ring-Sauerstoffatom scheint demnach eine für die Lactonisierung ungünstige Konfiguration zu fördern.

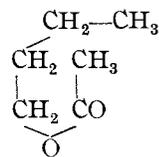
Palomaa (a. a. O., S. 25) hat bei seinen Untersuchungen über den Einfluß des Sauerstoffatoms auf die Geschwindigkeit der Ester-Hydrolyse festgestellt, daß der Sauerstoff, von einigen Ausnahmen abgesehen, im allgemeinen die Reaktion bei Alkylestern der Äther-säuren und bei Fettsäureestern der Äther-alkohole verlangsamt (am meisten in β -Stellung); z. B. *n*-Buttersäure-methylester (VII), $k = 0.00444$ und Methoxy-essigsäure-methylester (VIII), $k = 0.00373$ (84.0% vom vorigen); Essigsäure-*n*-butylester (IX), $k = 0.00660$ und Methoxy-1-äthanol-2-acetat (X), $k = 0.00483$ (73.2% vom vorigen).



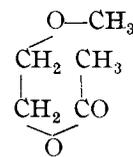
VII.



VIII.



IX.



X.

Da die Hydrolysen-Geschwindigkeit des Glykolsäure-äthylenesters nur 56.9% von der Hydrolysen-Geschwindigkeit des δ -Valerolactons beträgt, so ist also der die Hydrolysen-Geschwindigkeit vermindere Einfluß des Sauerstoffatoms bei den in Rede stehenden Lactonen verhältnismäßig viel größer als bei den entsprechenden aliphatischen Estern. Wenn man die Verminderung der Hydrolysen-Geschwindigkeit beim Methoxy-essigsäure-methylester (16%) und beim Methoxy-1-äthanol-2-acetat (26.8%) zusammenrechnet, so erhält man als Summe (42.8%) beinahe den die Verminderung der Hydrolysen-Geschwindigkeit des Glykolsäure-äthylenesters bezeichnenden Wert (43.1%), so daß der Einfluß eines Ring-Sauerstoffatoms auf die Hydrolysen-Geschwindigkeit bei den fraglichen Lactonen ebenso groß zu sein scheint wie bei aliphatischen Estern der Einfluß zweier Sauerstoffatome, von denen das eine im Säurerest in α -Stellung steht, das andere im Alkyl in einer Distanz von zwei Sauerstoffatomen.

Nach Palomaa's⁸⁾ Untersuchungen über die Affinitätsgrößen der normalen Säuren und Ester der Oxalsäure-Reihe verlangsamt das Sauerstoffatom in bestimmten Stellungen auch die Esterifizierungs-Geschwindigkeit.

Dieser verlangsamende Einfluß des Sauerstoffatoms könnte nach Palomaa⁹⁾ möglicherweise von einem durch Nebenvalenzen des Sauerstoffatoms hervorgerufenen, intramolekularen Ringschluß herrühren, einem „Ring zweiter Ordnung“, der 5- und 6-atomig am beständigsten ist. Das Vorhandensein eines solchen Ringes ist auch früher aus anderen Gründen angenommen worden¹⁰⁾.

⁸⁾ Ann. Acad. Scient. Fenn. Ser. A, Bd. 10, Nr. 16 [1917].

⁹⁾ ibid. Bd. 4, Nr. 2, S. 31 [1913], Bd. 10, Nr. 16, S. 5 [1917].

¹⁰⁾ ibid. Bd. 4, Nr. 2, S. 28 u. f., Literatur-Nachweis.

Da die in Rede stehenden Äther-lactone hinsichtlich ihrer Hydrolysen-Geschwindigkeit in der Hauptsache die bei den aliphatischen Estern beobachtete Regelmäßigkeit einhalten, so wäre auch bei diesen außer dem eigentlichen, von den Hauptvalenzen stammenden „Ring erster Ordnung“ ein durch die Nebervalenzen des Äther-Sauerstoffatoms hervorgerufener „Ring zweiter Ordnung“ als vorhanden anzunehmen. Weil nun aber der die Hydrolysen-Geschwindigkeit verlangsamende Einfluß des Sauerstoffatoms bei diesen Äther-lactonen viel größer ist als bei aliphatischen Estern, die ihrer Konstruktion nach jenen Lactonen am nächsten stehen, so dürfte diese Verschiedenheit auf den „Ring erster Ordnung“ zurückgeführt werden können.

Eingehendere Schlußfolgerungen bezüglich des Einflusses der „Ringe erster und zweiter Ordnung“ auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Lactone, sowie bezüglich der Spannungsverhältnisse im Ring der fraglichen Äther-lactone im Vergleich mit der Ringspannung bei den analogen δ -Lactonen können erst gezogen werden, wenn die Hydrolysen- und Esterifizierungsgeschwindigkeiten mehrerer aliphatischer Ester bestimmt worden sind, die hinsichtlich ihrer Konstitution obigen Lactonen entsprechen.

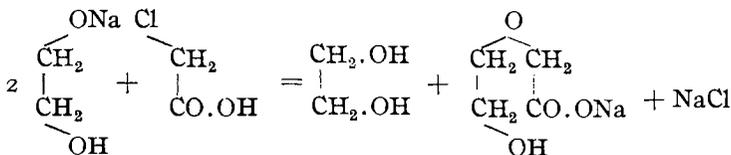
Das Vergleichsmaterial ist bisher noch zu klein, als daß schon jetzt auf Grund der Reaktionsgeschwindigkeiten der behandelten Lactone Schlußfolgerungen auf die Spannungsverhältnisse in den Ringen der beiden Lacton-Typen und auf Grund dessen auf die Valenz-Richtungen des Sauerstoffs gezogen werden könnten. Der Umstand jedoch, daß die Gleichgewichtskonstanten bei jenen Äther-lactonen merklich größer sind als bei den entsprechenden δ -Lactonen, weist darauf hin, daß das Öffnungsbestreben bei den Äther-lactonen größer ist als bei den entsprechenden δ -Lactonen, ungeachtet dessen, daß die Hydrolyse sich bei den ersteren im Anfang langsamer vollzieht als bei den letzteren, was seine Ursache in der verlangsamen, somit die Aufspaltung hemmenden Mitwirkung der Nebervalenzen des Äther-Sauerstoffs hat. Hiernach wäre auch die Spannung im Ring der Äther-lactone größer als in dem der entsprechenden δ -Lactone. Da nun die erwähnten Lactonringe sich voneinander nur in der Beziehung unterscheiden, daß bei den ersteren Sauerstoff anstatt Kohlenstoff Ringglied ist, so kann man sich die größere Ringspannung der Äther-lactone dadurch verursacht denken, daß die Valenz-Richtungen des Sauerstoffs einen größeren Winkel bilden als die Valenz-Richtungen des Kohlenstoffs. Wenn sich die Sache so verhielte, wäre es verständlich, daß der Äther-Sauerstoff bei den in Rede stehenden Äther-lactonen außer der Hydrolyse auch die Lactonisierung verlangsamt; denn da die Valenz-Richtungen des Sauerstoffs einen größeren Winkel als die des Kohlenstoffs bilden, so geraten die reagierenden Atomgruppen in der geöffneten Atomkette der Äther-lactone in eine für den Ringschluß ungünstigere Lage als bei den entsprechenden δ -Lactonen. Der Einfluß des Ring-Sauerstoffatoms wäre demnach mindestens teilweise sterischer Art, wirkte aber in umgekehrter Richtung wie der sterische Einfluß der als Substituenten vorhandenen Alkylgruppen. Hiernach würde es auch begreiflich sein, daß das Ring-Sauerstoffatom die Lactonisierung mehr als die Hydrolyse verlangsamt, und daß die als Substituenten auftretenden Alkylgruppen in entgegengesetzter Richtung wirken.

Beschreibung der Versuche.

Der Glykolsäure-äthylenester wurde anfangs nach Bischoff-Walden¹¹⁾ aus Mononatrium-äthylenglykol und dem Äthylester der Chlor-essigsäure dargestellt; da aber die Ausbeute bei Anwendung dieser Methode eine sehr schlechte ist (unter 7% der theoretischen Menge), so wurde eine neue Darstellungsmethode ausgearbeitet, die als Ausbeute 70–80% der theoretischen Menge ergibt. Bei dem neuen Verfahren läßt man die Chlor-

¹¹⁾ B. 27, 2944 [1894].

essigsäure auf das Mononatrium-äthylenglykol in Glykol-Lösung auf dem Wasserbade einwirken:



Das Entfernen des überschüssigen Glykols muß bei möglichst niedriger Temperatur geschehen, was sich durch Destillieren aus dem Ölbad in gutem Vakuum unter zeitweiligem Zugeben von Wasser erreichen läßt. Aus dem erhaltenen Natriumsalz der [Glykol-oxy]-essigsäure wurde die entsprechende Oxy-säure mittels Salzsäure (oder Phosphorsäure) freigemacht; beim Destillieren verwandelte sich die Oxy-säure dann wenigstens zum größten Teil in das Lacton. Da das Natriumsalz der [Äthylenglykol-oxy]-essigsäure in Aceton schwer löslich ist, kann das überschüssige Glykol auch durch Extrahieren der Mischung des genannten Salzes, des Natriumchlorids und des Glykols mit Aceton, in welchem sich das Glykol löst, entfernt werden¹²⁾. Die Verbindung wurde auf folgende Art gereinigt: Sie wurde mit absol. Äther auf einem Tonteller gewaschen, dann im Vakuum-Exsiccator getrocknet, von neuem destilliert und schließlich in einen Fraktionierkolben gebracht, der mit einem zweiten, Phosphorpentoxyd enthaltenden Fraktionierkolben als Vorlage verbunden war. Der erstere Kolben wurde in kochendem Wasser gehalten und evakuiert, um das Wasser abdunsten zu lassen.

0.260 g Sbst. verbrauchten 24.15 ccm NaOH-Lösung ($t = \text{Titer} = 0.004214 \text{ g/ccm}$); für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ ber. 24.19 ccm. — 0.2409 g Sbst.: 0.4145 g CO_2 , 0.1286 g H_2O . — 0.1882 g Sbst.: 0.3238 g CO_2 , 0.1019 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ (102.05). Ber. C 47.04, H 5.93. Gef. C 47.03, 47.03, H 5.97, 6.06.

Die Substanz bildet lange, farblose, nadelförmige Krystalle; Schmp. 31° , Sdp.₇₄₇₋₆ $213-214^\circ$; $d_4^{35} = 1.2521$, $d_4^{40} = 1.2471$, $d_4^{50} = 1.2365$.

Molekulargewichts-Bestimmung: 0.3267 g frisch unter gewöhnlichem Druck destilliertes Lacton erniedrigten den Gefrierpunkt von 15.8659 g Benzol um 0.99° .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$. Ber. M.-G. 102.1. Gef. M.-G. 104.0.

Das Lacton tritt außer in dieser monomeren auch in polymerer Form auf. Wenn bei seiner Darstellung das überschüssige Glykol durch Destillieren entfernt und zum Befreien der Oxy-säure von ihrem Na-Salz die theoretische Menge Salzsäure oder etwas weniger angewendet wird, so erhält man die monomere Form. Mit der Zeit nimmt aber die Substanz ein amorphes Aussehen an und verwandelt sich in eine weiße, schwer lösliche Masse, deren Schmelzpunkt allmählich ansteigt, so daß er nach 5 Monaten $56-63^\circ$ beträgt. Diese polymere Form ging bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck wieder in die monomere über. Wurde, um die Oxy-säure aus ihrem Salz zu befreien, Säure im Überschuß angewendet, so erhielt man unmittelbar die polymere Form. Die Säure (Wasserstoff-Ion) fördert also die Polymerisation. Beim Entfernen des überschüssigen Glykols durch Lösen in Aceton erhielt man sogleich eine bei $66-68^\circ$ schmelzende Form von amorphem

¹²⁾ Eine eingehende Beschreibung der Darstellungsmethode dieser und der übrigen, hier in Frage stehenden Lactone findet sich in der Dissertation von Hollo, Ann. Univ. Fenn. Aboensis, Ser. A, Bd. 2, Nr. 6.

Aussehen, die bei etwas höherer Temperatur (216—220⁰) als die vorgenannte siedete. Diese polymere Form verwandelte sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck nicht wieder in die monomere Form zurück, sondern bewahrte ihre früheren Eigenschaften.

Die übrigen, zum selben Typ gehörigen Lactone wurden auf eine der Bereitung des Glykolsäure-äthylenesters entsprechende Weise aus Mononatrium-äthylenglykol und den entsprechenden α -Brom-fettsäuren dargestellt¹³⁾.

α -Oxy-propionsäure-äthylenester, aus Mononatrium-äthylenglykol und α -Brom-propionsäure zu etwa 60% der theoretischen Menge erhalten, war eine farblose Flüssigkeit, die man nicht zum Krystallisieren bringen konnte; Sdp.₁₇ 100—101⁰.

0.2023 g Subst. verbrauchten 16.5 ccm NaOH-Lösung ($t = 0.004194$). Für C₅H₈O₃ ber. 16.63 ccm.

α -Oxy-*n*-buttersäure-äthylenester, aus Mononatrium-äthylenglykol und α -Brom-*n*-buttersäure, war ein klares, farbloses, ziemlich dickflüssiges Liquidum, dessen Menge etwa 62% der theoretischen betrug. Sdp.₂₀ 104.5—105⁰.

0.2526 g Subst. verbrauchten 18.2 ccm NaOH-Lösung ($t = 0.004214$). Für C₆H₁₀O₃ ber. 18.4 ccm.

α -Oxy-isobuttersäure-äthylenester, aus Mononatrium-äthylenglykol und α -Brom-isobuttersäure: Farblose, dickflüssige Substanz, Sdp.₂₀ 120—128⁰. Ausbeute etwa 35% d. Th.

0.2904 g Subst. verbrauchten 24.12 ccm NaOH-Lösung ($t = 0.003521$). Für C₆H₁₀O₃ ber. 25.37 ccm.

Die Analysen der drei zuletzt genannten Lactone ergaben also einen Wert, der zwischen den für das Lacton und die entsprechende Oxy-säure berechneten Zahlen liegt, und zwar nahe dem für das Lacton berechneten Wert. Die Wasser-Lösungen dieser Lactone reagierten sauer, und enthielten, wie sich durch Titrieren zeigen ließ, im allgemeinen in der Tat ein wenig Säure, die sich bei der Destillation nicht in das Lacton verwandelt hatte. Dasselbe gilt vom Glykolsäure-äthylenester nach der Destillation, aber das Auftreten der Substanz in Krystallform ergab die Möglichkeit, das Lacton rein zu erhalten.

δ -Valerolacton wurde nach der Clovesschen¹⁴⁾ Methode aus δ -Jod-*n*-valeriansäure nur mit sehr geringer Ausbeute gewonnen, und die Analyse bewies, daß der Stoff überdies sehr unrein war. Auch die Verfahren von Funk¹⁵⁾ (Ausgangsmaterial: δ -Chlor-*n*-valeriansäure), von Fichter und Beisswenger¹⁶⁾ (Reduktion von Glutarsäure-anhydrid), sowie von Willstätter und Kahn¹⁷⁾ (aus δ -Trimethyl-valerobetain) ergeben ungünstige Resultate, so daß nach einer neuen Darstellungsmethode gesucht werden mußte. Bei der trocknen Destillation des Natriumsalzes der δ -Jod-valeriansäure im Vakuum erhält man eine farblose, anfangs leicht bewegliche Flüssigkeit zu etwa 60—70% der theoretischen Menge, die sich mit der Zeit in eine dickflüssige, schließlich undurchsichtige, weiße, polymere Form verwandelt. Siedepunkt der monomeren Form 116—118⁰ bei 25 mm Druck.

0.2464 g Subst. verbrauchten 22.24 ccm NaOH-Lösung ($t = 0.004214$). Für C₆H₈O₂ ber. 23.38 ccm.

¹³⁾ vergl. Bischoff, B. 40, 2808 [1907].

¹⁴⁾ A. 319, 367 [1901].

¹⁵⁾ B. 26, 2574 [1893].

¹⁶⁾ B. 36, 1200 [1903].

¹⁷⁾ B. 37, 1857 [1904].

Die Verbindung war also nicht ganz rein. Daß sie aber hauptsächlich aus δ -Valerolacton bestand, ließ sich daraus schließen, daß man beim Hinzu-fügen von starker Bromwasserstoffsäure δ -Brom-valeriansäure (Schmp. 39–40°) erhielt.

α -Methyl- δ -valerolacton wurde auf entsprechende Weise aus dem Natriumsalz der α -Methyl- δ -jod-valeriansäure bereitet. Ausbeute 53% d. Th. Farblose, dickflüssige Substanz, Sdp.₁₆ 116–117°.

0.2961 g Stbst. verbrauchten 29.50 ccm NaOH-Lösung ($t = 0.003521$). Für $C_8H_{10}O_2$ ber. 29.50 ccm.

Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeit.

Jedes Lacton wurde, kurz bevor man es zur kinetischen Bestimmung benutzte, destilliert, um von der Polymerisation herrührende Reaktionsgeschwindigkeits-Änderungen zu vermeiden¹⁸⁾. Wegen der Schwerlöslichkeit der Lactone in Wasser wurde als Lösungsmittel ein Gemisch von Wasser mit Aceton angewendet. Ungefähr 0.02 Mol. Lacton wurden in 60 ccm durch Fraktionieren gereinigten Acetons in einem Kolben von 150 ccm, der vor dem Gebrauch durch Behandeln mit Wasserdampf sorgfältig gereinigt worden war, gelöst. In einen zweiten, gleichen Kolben wurden 60 ccm 0.05229-n. Salzsäure eingemessen. Diese wurden auf 17.5° abgekühlt. Als man die Lösungen vereinigte, stieg die Temperatur auf 25°, welche Temperatur ($25 \pm 0.1^\circ$) dann durch Einstellen des Kolbens in einen Thermostaten aufrecht erhalten wurde. Die Mischung war in Bezug auf Salzsäure 0.02719-n. Nach bestimmten Zeiten wurden mittels einer automatischen Pipette Analysen-Proben von je 5 ccm entnommen und mit 0.033736-n. Bariumhydroxyd-Lösung titriert. Um die Hydrolyse des Lactons plötzlich unterbrechen zu können, waren im voraus in das beim Titrieren zu benutzende Dekantiergefäß reines, fein zerstoßenes Eis, die ungefähr nötige Menge Bariumhydroxyd-Lösung, sowie einige Tropfen Phenol-phthalein-Lösung getan worden. Die Titration wurde möglichst schnell ausgeführt.

Um die der Salzsäure und dem vollkommen hydrolysierten Lacton entsprechende Bariumhydroxyd-Menge zu bestimmen, wurde der Versuch in einem sorgfältig mit Wasserdampf gereinigten Rundkolben von 100 ccm an-gestellt. Es wurde Bariumhydroxyd-Lösung im Überschuß zugesetzt und verschlossen etwa 15 Stdn. auf 65–70° erwärmt; danach wurde das über-schüssige Bariumhydroxyd mit Salzsäure titriert.

Die Konstanten der Hydrolysen- und Lactonisierungs-Geschwindigkeit wurden unter Benutzung der auf S. 896 erwähnten Formeln berechnet.

In den nachfolgenden Versuchs-Tabellen bedeuten:

a = ccm $Ba(OH)_2$ -Lösung, die zum Neutralisieren der gesamten, zum Versuch benutzten Lacton-Menge verbraucht wurden,

x = ccm $Ba(OH)_2$ -Lösung, die zum Neutralisieren der in der Zeit t hydrolysierten Lacton-Menge verbraucht wurden,

t = in Minuten ausgedrückte Zeit,

c = Normalität der Lösung in Bezug auf Salzsäure,

k_1 = Hydrolysen-Geschwindigkeitskonstante,

k_2 = Lactonisierungs-Geschwindigkeitskonstante.

Am Schluß der Versuchs-Tabellen sind die reduzierten Konstantenwerte angegeben, die einer 1-n. Katalysator-Säure entsprechen.

¹⁸⁾ Die Hydrolyse vollzog sich bei den polymeren Formen des Glykolsäure-äthylen-esters und des δ -Valerolactons viel langsamer als bei den monomeren.

Glykolsäure-äthylenester.

Sdp. 213—214°. 0.01498 C₄H₆O₃ + 0.02719 HCl. a = 2.22 ccm.

t	a-x	k ₁ + k ₂	t	a-x	k ₁ + k ₂
0	2.22	—	70	0.72	0.0256
9	1.84	0.0264	100	0.57	(0.0249)
14	1.64	0.0278	160	0.50	(0.0194)
30	1.25	0.0258	2350	0.46	
50	0.87	0.0277	∞	0.42	

Im Mittel: 0.0267

 $k_1/k_2 = 2.22 - 0.42/0.42 = 4.286$; $k_1 + k_2/c = 0.980$; $k_1/c = 0.795$; $k_2/c = 0.185$.

Im Gleichgewichtszustand sind 81.1 % des Lactons hydrolysiert.

 α -Oxy-propionsäure-äthylenester.Sdp.₁₅ 101°. 0.01923 C₅H₈O₃ + 0.02719 HCl. a = 2.85 ccm.

t	a-x	k ₁ + k ₂	t	a-x	k ₁ + k ₂
0	2.85	—	70	1.83	0.0101
7	2.60	0.0187	130	1.71	(0.0060)
12	2.49	0.0164	355	1.59	
30	2.17	0.0137	∞	0.84	
50	1.97	0.0116			

Im Mittel: 0.0141

 $k_1/k_2 = 2.393$; $k_1 + k_2/c = 0.519$; $k_1/c = 0.366$; $k_2/c = 0.153$.

Im Gleichgewichtszustand sind 70.5 % des Lactons hydrolysiert.

 α -Oxy-n-buttersäure-äthylenester.Sdp.₁₀ 135—145°. 0.02335 C₆H₁₀O₃ + 0.02719 HCl. a = 3.46 ccm.

t	a-x	k ₁ + k ₂	t	a-x	k ₁ + k ₂
0	3.46	—	70	2.65	0.00777
7	3.36	0.00759	130	2.26	0.00748
12	3.28	0.00817	410	1.88	
17	3.23	0.00746	2705	1.76	
30	3.06	0.00774	∞	1.53	

Im Mittel: 0.00770

 $k_1/k_2 = 1.261$; $k_1 + k_2/c = 0.283$; $k_1/c = 0.158$; $k_2/c = 0.125$.

Im Gleichgewichtszustand sind 55.8 % des Lactons hydrolysiert.

 α -Oxy-isobuttersäure-äthylenester.Sdp.₁₉ 120—128°. 0.01646 C₆H₁₀O₃ + 0.02719 HCl. a = 2.44 ccm.

t	a-x	k ₁ + k ₂	t	a-x	k ₁ + k ₂
0	2.44	—	120	2.10	0.00355
17	2.41	0.00184	240	1.92	0.00315
30	2.37	0.00247	930	1.78	(0.00120)
60	2.29	0.00277	∞	1.46	

Im Mittel: 0.00276

 $k_1/k_2 = 0.671$; $k_1 + k_2/c = 0.101$; $k_1/c = 0.0407$; $k_2/c = 0.0606$.

Im Gleichgewichtszustand sind 40.2 % des Lactons hydrolysiert.

 δ -Valerolacton.Sdp. 225—235°. 0.01835 C₅H₈O₂ + 0.02719 HCl. a = 2.72 ccm.

t	a-x	k ₁ + k ₂	t	a-x	k ₁ + k ₂
0	2.72	—	70	0.77	(0.0458)
7	2.13	0.0490	130	0.73	(0.0302)
12	1.78	0.0519	285	0.72	
30	1.12	0.0517	∞	0.69	
50	0.85	0.0509			

Im Mittel: 0.0509

 $k_1/k_2 = 2.942$; $k_1 + k_2/c = 1.871$; $k_1/c = 1.396$; $k_2/c = 0.475$.

Im Gleichgewichtszustand sind 74.6 % des Lactons hydrolysiert.

α -Methyl- δ -valerolacton.Sdp.₁₆ 116—117°. 0.01721 C₆H₁₀O₂ + 0.02719 HCl. a = 2.55 ccm.

t	a—x	k ₁ + k ₂	t	a—x	k ₁ + k ₂
0	2.55	—	70	1.32	0.0203
7	2.24	0.0304	100	1.25	
12	2.03	0.0323	130	1.19	
17	1.86	0.0326	1195	1.17	
30	1.65	0.0270	∞	0.93	
50	1.42	0.0239			

Im Mittel: 0.0278

 $k_1/k_2 = 1.742$; $k_1 + k_2/c = 1.021$; $k_1/c = 0.649$; $k_2/c = 0.372$.

Im Gleichgewichtszustand sind 63.5 % des Lactons hydrolysiert.

Glykolsäure-äthylenester.

Sdp. 213—214°. 0.02112 C₄H₆O₃ + Wasser. a = 3.13 ccm.

Hydrolysierte Lacton-Menge			Hydrolysierte Lacton-Menge		
t	a—x	%	t	a—x	%
0 Stdn.	3.13	—	9 ¹ / ₂ Stdn.	2.93	6.4
2 „	3.08	1.6	142 ¹ / ₃ „	0.83	73.5
5 ¹ / ₃ „	3.04	2.9	∞	0.81	74.1

Zusammenfassung.

Es wurde eine verbesserte Darstellungsmethode für folgende Verbindungen aufgefunden: Glykolsäure-äthylenester, α -Oxy-propionsäure-äthylenester, α -Oxy-*n*-buttersäure-äthylenester, α -Oxy-isobuttersäure-äthylenester, δ -Valerolacton und α -Methyl- δ -valerolacton.

Die Hydrolysen- und Lactonisierungs-Geschwindigkeiten dieser Verbindungen wurden in saurer Wasser-Aceton-Lösung bei 25° bestimmt und dabei folgende Beobachtungen gemacht:

1) Die in α -Stellung befindlichen Alkylgruppen verlangsamten die Reaktionsgeschwindigkeiten, und zwar die Hydrolysen-Geschwindigkeit mehr als die Lactonisierungs-Geschwindigkeit. Die Größenordnung dieses Einflusses stellt sich wie folgt dar: CH₃ < CH₂.CH₃ < (CH₃)₂.

2) Bei den untersuchten Äther-Lactonen vermindert der an der Ringbildung beteiligte Sauerstoff die Hydrolysen-Geschwindigkeit auf etwa 56—57 % und die Lactonisierungs-Geschwindigkeit auf etwa 39—41 %, wenn die Geschwindigkeiten der entsprechenden gewöhnlichen δ -Lactone mit 100 bezeichnet werden. Dieser die Reaktionsgeschwindigkeiten vermindemde Einfluß des Sauerstoffs wurde von verschiedenen Gesichtspunkten aus diskutiert.

Zum Schluß möchte ich meinem Lehrer, Hrn. Prof. Dr. M. H. Palomaa, der die Anregung zu vorliegender Untersuchung gegeben und meine Arbeit durch seine wertvollen Ratschläge gefördert hat, meinen besten Dank aussprechen.

Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).