

333. M. H. Palomaa und Unto Toukola: Studien über äther-artige Verbindungen, XI. Mitteil.¹⁾: Über ein Ätherlacton mit Siebenring.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]
(Eingegangen am 28. September 1933.)

In einer früheren Mitteilung²⁾ wurde über die Synthese von Ätherlactonen mit Hilfe der Diäther-säuren berichtet und die Gewinnung der Äther-lactone auch mit einer höheren Anzahl von Ring-Gliedern als sechs in Aussicht gestellt. Wir haben uns zunächst mit der Darstellung eines Äther-lactons mit Siebenring beschäftigt.

Zu diesem Zweck stellten wir die Diäther-säure $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ dar und behandelten sie, um die Oxyäther-säure $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ zu erhalten, mit konz. Bromwasserstoffsäure. Die in dieser Weise synthetisierte Oxyäther-säure besaß jedoch den Nachteil, daß sie schwer halogen-frei zu machen war³⁾. Statt ein leichter abspaltbares Radikal, etwa das Benzyl⁴⁾, einzuführen, versuchten wir, die Oxyäther-säure einfacher auf dem Wege: $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \xrightarrow{\text{Na}} \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{ONa} \xrightarrow{\text{CH}_3(\text{Cl}) \cdot \text{COONa}} \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COONa} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ zu gewinnen. Die zu erwartenden Schwierigkeiten bestanden 1) in der Abtrennung des überschüssigen Trimethylenglykols aus dem Salzgemisch⁵⁾ und 2) in der Isolierung der freien Oxyäther-säure⁶⁾. Das Trimethylenglykol ließ sich durch Vakuum- und nachherige Wasserdampf-Destillation entfernen, aber das Extrahieren der Säure mit Äther aus der stark eingeeengten, wäßrigen Lösung blieb erfolglos. Wir fanden zum Schluß, daß der Äther als Extraktionsmittel ganz ungeeignet ist, weil die Oxyäther-säure in ihm ungemein schwer löslich ist. Die Säure wurde aber leicht in der Weise erhalten, daß das Natriumsalz mit einem Gemisch von Dioxan und rauchender Salzsäure behandelt, die entstandene Lösung von Natriumchlorid befreit und das Lösungsmittel abdestilliert wurde⁷⁾.

Die $[\gamma\text{-Oxy-propoxy}]$ -essigsäure (I) ist eine dicke Flüssigkeit, die bei der Vakuum-Destillation teilweise in undestillierbare Produkte (hochmolekulare Ester-anhydride?) und teilweise in das entsprechende Ätherlacton, den Glykolsäure-trimethylenester (II), verwandelt wird. Dieser destilliert mit der Säure über und setzt sich in der Vorlage krystallinisch ab. Die Reaktion ist analog der Umwandlung der $[\beta\text{-Oxy-äthoxy}]$ -essigsäure

¹⁾ X. Mitteil.: Palomaa u. Leimu, B. **66**, 813 [1933].

²⁾ VI. Mitteil.: Palomaa u. Järvenkylä, B. **65**, 923 [1932].

³⁾ Unter diesen Bedingungen findet wahrscheinlich ein teilweiser Ersatz des Hydroxyls durch Brom statt, was mit der größeren Reaktionsfähigkeit der Äther-alkohole $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ im Vergleich zu den Äther-alkoholen $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ im Einklang steht.

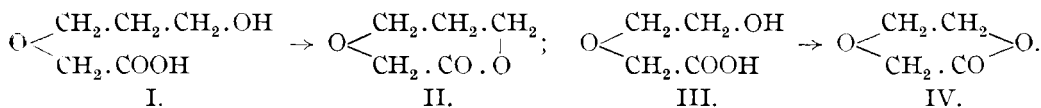
⁴⁾ vergl. u. a. Bennett, Journ. chem. Soc. London **127**, 1280 [1925].

⁵⁾ Über die Abtrennung des Äthylenglykols in entsprechenden Fällen: Hollo, Ann. Univ. Fennicae Aboensis A **2**, Nr. 6 [1926]; s. a. B. **61**, 895 [1928].

⁶⁾ Über das umständliche Extrahieren der Polyäther-säuren s. III. Mitteil., B. **63**, 3117 [1930].

⁷⁾ Dieses Verfahren empfiehlt sich u. a. auch bei der Darstellung der in der III. Mitteil. beschriebenen Polyäther-säuren.

(III) in den Glykolsäure-äthylenester (IV), nur geht sie, der Bildung eines Siebenringes entsprechend, viel schwieriger vor sich:



Die Äther-lactone II und IV unterscheiden sich wesentlich von einander. Der Äther-lacton mit dem Sechsring bildet nadelförmige, niedrig schmelzende (26.7°), in Wasser leicht lösliche Krystalle, die mit der Zeit unter Trübwerden in höher schmelzende, polymere Formen übergehen^{2) 5)}. Das Äther-lacton mit dem Siebenring krystallisiert dagegen in wohlausgebildeten, dicken Individuen⁸⁾, die unerwartet hoch (135.5°) schmelzen und in Wasser schwer löslich sind. Eine Polymerisation der Krystalle oder des flüssigen Stoffes wurde nicht beobachtet. Die Unfähigkeit der siebengliedrigen Ringkörper zur Polymerisation⁹⁾ findet hier eine direkte Bestätigung. Ob den Verbindungen mit Siebenring im allgemeinen ein relativ hoher Schmelzpunkt und eine geringe Wasser-Löslichkeit eigen ist, muß dahingestellt bleiben, da das Tatsachen-Material noch zu dürftig ist. So ist z. B. die Synthese der einfachsten Vergleichs-Substanz, des ϵ -Caprolactons, noch nicht gelungen¹⁰⁾, und unter den bekannten Lactonen mit Siebenring dürfte das Äther-lacton II das erste sein, welches sich von einer Oxy-säure mit einem primär-gebundenen Hydroxyl herleitet.

Die ausgeführten kinetischen Messungen ergaben ebenfalls stark differierende Werte für die beiden Äther-lactone. Die Geschwindigkeit der sauren Hydrolyse des Äther-lactons II in Wasser-Aceton-Lösung ($k_{25} = 0.0091$) ist beinahe 90-mal kleiner als die von Höllo (l. c.) für das Äther-lacton IV unter gleichen Umständen erhaltene ($k_{25} = 0.795$)¹¹⁾. Die hauptsächlichste Verschiedenheit liegt aber in der Lactonisierungs-Geschwindigkeit, die für das letztgenannte Äther-lacton einen Betrag von $k_{25} = 0.185$ erreicht, für das erstgenannte dagegen praktisch null ist.

In der umkehrbaren Reaktion Äther-lacton \rightleftharpoons Oxyäther-säure hat somit die Vermehrung der Ringglieder von 6 auf 7 hohe Reaktions-Trägheit, in der Richtung der Lactonisierung sogar ein Ausbleiben der Reaktion, bewirkt. Da Sebelius (l. c.) aus seinen Versuchen mit ϵ -Methyl- ϵ -isopropyl- ϵ -caprolacton den Schluß gezogen hat, „daß mit Substituenten weniger beladene ϵ -Lactone wohl praktisch vollständig aufgespalten werden“, scheint es, daß die Lactone mit Siebenring in dieser Hinsicht einander gleichkommen, unabhängig davon, ob sie 1 oder 2 Atome Sauerstoff als Heteroatome im Ring enthalten. Dieses Resultat steht mit der Auffassung

⁸⁾ Die aus einer Benzol-Lösung erhaltenen schönen, wasserhellen Krystalle gehören nach orientierenden Bestimmungen von Vilho Aalto dem rhombischen System an.

⁹⁾ Über die Polymerisations-Fähigkeit verschiedener Ringverbindungen vergl. Carothers, Dorough u. Van Natta, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 761 [1932]; daselbst auch Literatur.

¹⁰⁾ vergl. u. a. Hugo Sebelius, Zur Kenntnis der Lactone, namentlich ihrer Hydrolyse, Dissertat., Lund 1928; Mills, C. **1933**, I 218.

¹¹⁾ Leuther, Monatsh. Chem. **60**, 317 [1932], findet eine entsprechende Größenfolge der Hydrolysen-Geschwindigkeit bei einem sechs- und einem sieben-gliedrigen cyclischen Acetal (0.13; 0.022).

im Einklang, daß der Valenzwinkel des Sauerstoffatoms demjenigen des Kohlenstoffatoms nahe kommt¹²⁾.

Für die Hydrolyse des Äther-lactons II haben wir denselben Temperatur-Koeffizienten $k_{t+10}/k_t = 2.1$ erhalten, den Sebelius aus seinen Messungen für ein δ -Lacton berechnet hat. Die Hydrolysen-Geschwindigkeit erwies sich proportional der Menge der Katalysator-Säure.

Beschreibung der Versuche.

[γ -Methoxy-propoxy]-essigsäure.

Diese Diäther-säure wurde, vom Monomethyläther des Trimethylenglykols ausgehend, in analoger Weise wie die früher beschriebenen Diäther-säuren²⁾ 6) bereitet. Farblose, dickliche Flüssigkeit.

Sdp.₇ 140—140.5°. — $d_4^{19} = 1.1240$, $d_4^{20} = 1.1164$, $d_4^{30} = 1.1110$. — $n_D^{20} = 1.43484$, $n_D^{25} = 1.43693$, $n_D^{30} = 1.44293$, $n_D^{35} = 1.44653$. — $M_\alpha = 34.60$ (ber. 34.58¹³⁾), $M_D = 34.75$ (34.73), $M_\beta = 35.13$ (35.08), $M_\gamma = 35.41$ (35.08).

0.1483 g Sbst. verbraucht. 9.45 ccm 0.1059-n. NaOH-Lösg.; ber. 9.46 ccm.

Die [γ -Oxy-propoxy]-essigsäure (I) entsteht beim Behandeln der Diäther-säure mit Bromwasserstoffsäure in der früher angegebenen Weise²⁾. Die nach vielmaligem Zusetzen und Verjagen von Wasser zurückgebliebene, dicke Flüssigkeit, die trotzdem noch halogen-haltig war, wurde im Vakuum destilliert. Der größte Teil ging bei 148—180° unter 4 mm Druck über und war ebenfalls halogen-haltig. Um reinere Produkte zu gewinnen, haben wir das schon von Höllo⁵⁾ in analogen Fällen benutzte Verfahren in folgender modifizierter Form angewendet: Dem Produkt aus Natrium (1 g-Atom) und Trimethylenglykol (4 Mol.) wurde Chlor-essigsäure (1/2 Mol.) allmählich zugefügt und die Reaktion durch Erwärmen zu Ende geführt (Analysen-Proben mit einer Capillar-Pipette!). Der größte Teil des überschüssigen Trimethylenglykols ließ sich durch Vakuum-Destillation, der Rest durch Wasserdampf-Destillation (Entfärbungs-Proben mit Kaliumpermanganat-Lösung!) entfernen. Die durch Eindampfen erhaltene Salzmasse wurde in eine Mischung von rauchender Salzsäure mit gereinigtem Dioxan eingetragen und einige Stunden ein Wasserstoff-Strom durch das Gemisch hindurchgeleitet. Nach dem Abfiltrieren des Natriumchlorids wurden das Dioxan und das Wasser unter vermindertem Druck abdestilliert und die restierende Flüssigkeit durch wechselweises Zugeben und Abdampfen kleiner Wasser-Mengen gereinigt. Die hierdurch gewonnene halogen-freie Flüssigkeit wurde einer Vakuum-Destillation unterworfen. Wird die Temperatur des Ölbad es hierbei auf

¹²⁾ Von den zahlreichen Arbeiten über den Sauerstoff-Valenzwinkel seien erwähnt: Walter Hückel, Der gegenwärtige Stand der Spannungs-Theorie, S. 53, Berlin 1927 (Fortschritte d. Chem., Physik u. physikal. Chem. A 19, Heft 4); Allen u. Hibbert, B. 65, 1362 [1932], Journ. Amer. chem. Soc. 54, 4115 [1932]; Hare u. Mack, ibid. 54, 4272 [1932].

¹³⁾ In dieser, sowie in den früheren Mitteilungen wurden als Atomrefraktionen des Äther-Sauerstoffs die von Eisenlohr, Ztschr. physikal. Chem. 75, 605 [1911], hauptsächlich aus den Estern abgeleiteten und allgemein gebrauchten (s. Landolt-Börnstein, V. Aufl., S. 985 [1923]) Werte angewendet. Die entsprechenden Werte von Karvonen, Annal. Acad. Scient. Fennicae A 5, Nr. 6 [1914], die aus vier aliphatischen Äthern mit normal-primären Alkylen abgeleitet wurden, sind um 0.082 (H_a), 0.085 (D), 0.089 (H_b) und 0.093 (H_γ) höher. Diese Differenzen sprechen dafür, daß eine Revision der Atomrefraktionen des Sauerstoffs, und zwar u. E. auf einer breiteren Basis, am Platz wäre.

90–100° gehalten und Luft bei einem Druck von etwa 1 mm hindurchgeleitet, so resultiert nach 3-maliger Destillation eine dicke Flüssigkeit, die aus einem Gemisch von Oxyäther-säure und Lacton besteht. Bei genügend hoher Temperatur trat eine weitgehende Lactonisierung dieser Flüssigkeit ein. Auch die von den ausgeschiedenen Lacton-Krystallen getrennte, zähe Flüssigkeit bestand größtenteils aus dem Lacton.

0.0929 g Sbst. verbraucht. sofort 2.94 ccm und später 31.24 ccm 0.02321-n. Ba(OH)₂-Lösung, woraus sich für C₃H₁₀O₄ 0.00915 g oder 9.8% und für C₃H₈O₃ 0.08415 g oder 90.2% berechnen.

Glykolsäure-trimethylenester (II).

Die durch Behandlung mit Wasser gereinigte Flüssigkeit wurde zwecks Lactonisierung in einem Anschütz-Kolben im Ölbad, dessen Temperatur 200–220° betrug, bei 0.1–1 mm Druck erhitzt, wobei der größte Teil zwischen 130–180° übergang. Das Destillat bestand hauptsächlich aus einer krystallinisch erstarrten Substanz (Ausbeute an Rohprodukt annähernd 40%). Der Destillations-Rückstand dürfte hochmolekulare anhydrische Produkte der Oxyäther-säure enthalten¹⁴⁾.

Die feste Substanz löste sich in heißem Aceton. Beim Erkalten schieden sich tafelförmige Krystalle vom Schmp. 135.2–136.0° ab. Aus heißem Benzol erhielten wir wohlausgebildete, klare Krystalle des rhombischen Systems vom Schmp. 135.0–135.8°. Schmp. im Mittel 135.5°. Die geschmolzene Substanz hat die Neigung, auch weit unter dem Schmp. in untergekühltem Zustande zu verharren. Nach dem Erstarren wurde der frühere Schmp. gefunden, ebenso nach 3 Monate langem Aufbewahren der Krystalle bei Zimmer-Temperatur.

0.2062 g Sbst.: 0.3903 g CO₂, 0.1262 g H₂O.

C₃H₈O₃. Ber. C 51.70, H 6.95. Gef. C 51.62, H 6.85.

Die kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol ergab M = 121; ber. M = 116.

Das Äther-lacton ist schwer bzw. ziemlich schwer löslich in den gewöhnlichen Solvenzien; beim Erwärmen löst es sich in Aceton, Benzol, Dioxan und (mit neutraler Reaktion) in Wasser.

Die Hydrolysen-Geschwindigkeit wurde a) in 50-volumproz. Wasser-Aceton-Lösung bei 25° (vergl. Höllo, l. c.) und b) in ebensolcher Wasser-Dioxan-Lösung¹⁵⁾ bei 25° und 35° unter Anwendung von Salzsäure als Katalysator gemessen; die Konstanten sind nach der Formel $k = (1/t) \cdot \ln(a/(a-x))$ berechnet. Wegen der Langsamkeit der Reaktion sind die Schlußwerte an besonderen, in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrten Proben ermittelt worden. Es zeigte sich, daß die Hydrolyse des Lactons praktisch bis zu Ende verläuft.

In der folgenden kurzen Wiedergabe der Resultate sind die Konstanten auf 1-n. Katalysator-Säure reduziert angegeben. Die Zeit-Einheit ist 1 Min. Es bedeuten weiter c_L die Normalität des Lactons und c_{HCl} diejenige der Salzsäure.

a) c_L = 0.0252, c_{HCl} = 0.2191, k₂₅ = 0.0091.

b) c_L = 0.0261, c_{HCl} = 0.2130, k₂₅ = 0.00484; c_L = 0.0264, c_{HCl} = 0.1080, k₂₅ = 0.00472; im Mittel k₂₅ = 0.00478. — c_L = 0.0301, c_{HCl} = 0.2108, k₃₅ = 0.0104. — k_{35}/k₂₅ = 2.1.}

¹⁴⁾ vergl. in dieser Hinsicht z. B. die Versuche mit ζ-Halogen-hexylaminen von v. Braun u. Steindorff, B. 38, 3083 [1905], sowie von v. Braun, ibid. 43, 2853 [1910].

¹⁵⁾ Das Dioxan war nach Eigenberger, Journ. prakt. Chem. [2] 130, 78 [1931], gereinigt und dann sorgfältig fraktioniert destilliert worden.