

0.1727 g Sbst.: 0.2559 g CO₂, 0.0896 g H₂O. — 0.1648 g Sbst.: 0.1604 g BaSO₄.

C₈H₁₄SO₆. Ber. C 40.30, H 5.92, S 13.46.

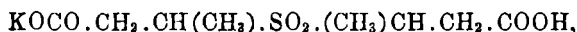
Gef. » 40.41, » 5.81, » 13.37.

0.1915 g Sbst. verbrauchten 15.81 ccm 0.1018 *n*-Barytlösung.

Äqu.-Gew. Ber. 119.1. Gef. 119.0.

Das neutrale Kaliumsalz konnte nicht krystallisiert erhalten werden; die Lösung trocknete über Schwefelsäure zu einer glasigen Masse ein, die an der Luft feucht wurde. Auch das neutrale Bariumsalz trocknete zu einer glasigen Masse ein, die jedoch luftbeständig war.

Das saure Kaliumsalz,



ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisiert in blättrigen Krusten.

0.3823 g Sbst.: 0.1201 g K₂SO₄.

K C₈H₁₄SO₆. Ber. K 14.15. Gef. K 14.10.

0.3763 g Sbst. verbrauchten 13.41 ccm 0.1018 *n*-Barytlösung.

Äqu.-Gew. Ber. 276.3. Gef. 275.6.

Die Untersuchung wird von dem einen von uns fortgesetzt.

155. Hjalmar Johansson: Über β -Butyrolacton.

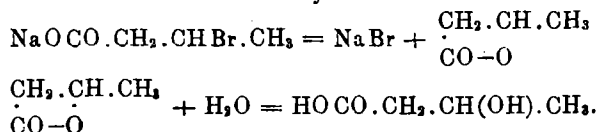
(Eingegangen am 28. Juni 1915.)

Bis jetzt sind nur wenige β -Lactone bekannt¹⁾ und, obgleich man sie bei mehreren Reaktionen als Zwischenprodukte angenommen hat, scheint es, daß man sie im allgemeinen als zu unbeständig angesehen hat, um sie unter nicht besonders günstigen Umständen isolieren zu können. In Zusammenhang mit einer Untersuchung, über welche soeben eine erste Mitteilung publiziert wurde²⁾, schien es mir angemessen, die Umwandlungen der β -brombuttersauren Salze in wäßrigen Lösungen etwas näher zu studieren. Es zeigte sich dabei, daß die Bromabspaltung aus dem Natriumsalz in neutraler Lösung eine Reaktion erster Ordnung ist, und daß die Bromion-Konzentration sehr viel schneller als die Acidität zunimmt. Dieser Reaktionsverlauf wird

¹⁾ A. Einhorn und Mitarbeiter, B. 16, 2208 und 3001 [1883]; 17, 595 und 2015 [1884]; 23, 2876 [1890]; A. 246, 160 [1888]; A. Baeyer und V. Villiger, B. 30, 1954 [1897]; Fr. Fichter und S. Hirsch, B. 33, 3270 [1900]; G. Komppa, B. 35, 534 [1902]; A. Meldrum, Soc. 93, 598 [1908]; E. Ott, A. 401, 159 [1913].

²⁾ J. M. Lovén und H. Johansson, B. 48, 1254 [1915].

am einfachsten in derselben Weise erklärt, wie bei dem entsprechenden Verhalten der Monobrombernsteinsäure¹⁾, nämlich durch das Auftreten eines β -Lactons als erstes Stadium bei dem Übergang der β -halogensubstituierten Säure in Oxsäure:



Im vorliegenden Fall ist es in der Tat gelungen, ein Produkt zu isolieren, welches wegen der Analysen und der bis jetzt untersuchten chemischen Eigenschaften, sowie mit Rücksicht auf die Bildung aus der β -Brombuttersäure als β -Butyrolacton aufgefaßt werden muß. Da diese Substanz offenbar das einfachste bisher bekannte β -Lacton ist und da sie außerdem sowohl von physikalisch-chemischen als auch von stereochemischen²⁾ und präparativen Gesichtspunkten aus von großem Interesse sein dürfte, erlaube ich mir hiermit eine kurze vorläufige Beschreibung einiger meiner diesbezüglichen Versuche mitzuteilen, um mir dadurch eine ungestörte Fortsetzung dieser Untersuchung zu sichern.

Die benutzte β -Brombuttersäure wurde durch Addition von Bromwasserstoff an Crotonsäure dargestellt (Lovén und Johansson a. a. O.) und durch wiederholte Destillation im Vakuum gereinigt.

0.2948 g Säure verbrauchten zur Neutralisation 17.58 ccm 0.10085 *n*-Natronlauge und nach Erhitzung auf dem Wasserbad mit überschüssiger Lauge und darauffolgender Neutralisation mit Salpetersäure beim Titrieren nach Mohr 17.68 ccm 0.1005 *n*-Silbernitratlösung.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$ (167.0). Ber. Br 47.86. Gef. Br 48.17.

Äquiv.-Gew. Ber. 167.0 Gef. 166.3.

Die kinetischen Versuche mit β -brombuttersaurem Natrium wurden in der Weise ausgeführt, daß eine in einer kleinen Glasschale abgewogene Menge Säure in die berechnete Menge vorgewärmter Natronlauge eingetragen wurde, worauf mit einer Pipette kleine Mengen der Lösung in vorgewärmte Kölbchen übergeführt und bei 38° gehalten wurden. Bei den Messungen wurde die Reaktion durch Hineinwerfen von reinem, zerstoßenem Eis gehemmt, und dann mit Natronlauge und darauf nach erfolgter Entfärbung mit Kohlensäure, mit Silbernitrat nach Mohr titriert. In den Versuchen Nr. 4 und 5

¹⁾ Hj. Johansson. Ph. Ch. 79, 628 Fußnote [1912]; 81, 573 [1913]; B. Holmberg, B. 45, 1713 [1912]; J. pr. [2] 87, 456 [1913]; 88, 553 [1913].

²⁾ Vergl. E. Fischer und H. Scheibler, B. 42, 1219 [1909]; A. 383, 337 [1911].

Tabelle 1 und Nr. 5 Tabelle 2 wurden die Lösungen durch Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge in kurzen Intervallen verhindert, zu stark sauer zu werden. In den Tabellen bedeutet t die Zeit in Minuten, T_{Alk} ccm verbrauchter 0.10085*N*-Natronlauge, $T_{(x)}$ ccm verbrauchter 0.1005*N*-Silbernitratlösung; a ist die Anfangskonzentration in Mol/l und k der Geschwindigkeitskoeffizient erster Ordnung, also $k = \frac{1}{0.4343 t} \log \frac{T_{(x)\infty}}{T_{(x)\infty} - T_{(x)t}}$. Um $T_{(x)\infty}$ genau zu bestimmen, wurde die Zersetzung durch Erhitzen mit überschüssiger Natronlauge vervollständigt.

Tabelle 1.					Tabelle 2.				
$a = \text{etwa } 0.1. \quad \text{Temp. } 38^\circ.$					$a = \text{etwa } 0.04. \quad \text{Temp. } 38^\circ.$				
Nr.	t	T_{Alk}	$T_{(x)}$	k	Nr.	t	T_{Alk}	$T_{(x)}$	k
1	40	0.21	2.95	0.0092	1	40	0.30	3.52	(0.0112?)
2	80	0.65	4.94	90	2	50	0.32	3.75	0.0097
3	175	1.94	7.34	82	3	80	0.76	5.10	93
4	100	—	5.67	89	4	175	2.07	7.55	85
5	160	—	7.35	90	5	160	—	7.64	96
6	∞	—	9.62	—	6	∞	—	9.74	—

Wegen der Unbeständigkeit des Silbersalzes der β -Brombuttersäure und auch aus anderen Gründen ist es nicht möglich gewesen, bei diesen Versuchen eine größere Genauigkeit zu erreichen, aber die erhaltenen Resultate zeigen unzweifelhaft, daß eine völlige Analogie mit dem Verhalten der brombernsteinsäuren Salze in neutralen Wasserlösungen herrscht. Die Reaktion ist ja monomolekular, aber sie wird in dem Maße etwas gehemmt, als die Lösung sauer wird, eine Hemmung, die jedoch durch Neutralisieren der gebildeten Säure zum größten Teil aufgehoben werden kann.

Das β -Butyrolacton wurde in folgender Weise gewonnen: β -Brombuttersäure wurde mit Sodalösung neutralisiert und bei 40—45° gehalten. Etwa jede halbe Stunde wurde die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen der Ätherlösung mit geschmolzenem Chlorcalcium wurde der Äther abdestilliert, wobei ein kleiner, flüssiger Rückstand erhalten wurde. Die Abdunstungsrückstände von mehreren ungefähr in dieser Weise ausgeführten Versuchen, wobei zusammen 14 g β -Brombuttersäure verarbeitet wurden, wurden zusammen vorsichtig über freier Flamme bei 29 mm Hg destilliert. Die Temperatur stieg dabei schnell auf 71—72°, wobei 0.5 g Substanz (Fraktion Ia) überdestillierte; zwischen 72—74° ging danach 0.9 g Substanz (Fraktion Ib) über, dann stieg die Temperatur schnell, und die Destillation wurde abgebrochen. 0.35 g der Fraktion Ib wurden zur Analyse verwendet, der Rest

wurde zusammen mit Fraktion Ia nochmals destilliert, wobei (im Wasserbad von 80—85°) 0.9 g Substanz (Fraktion II) vom Sdp.₃₂ 72—73° erhalten wurden.

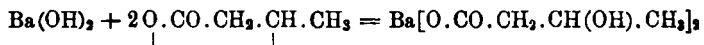
0.1594 g Subst. (Fraktion Ib): 0.3263 g CO₂, 0.0954 g H₂O. — 0.1562 g Subst. (Fraktion II): 0.3217 g CO₂, 0.0971 g H₂O.

C₄H₆O₂ (86.05). Ber. C 55.78, H 7.03.

Gef. » Ib 55.83, II. 56.17, » 6.70, 6.96.

Die Substanz ist eine leichtflüssige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von Aceton-ähnlichem Geruch, welche in Wasser leicht löslich, aber nicht damit mischbar ist¹⁾.

0.2002 g Subst. der Fraktion Ib wurden in Wasser gelöst und mit 0.1010*n*-Baryt neutralisiert, wobei 0.31 ccm Lauge verbraucht wurden. Nach Zusatz von noch 25.70 ccm Baryt und langsamem Erwärmen bis auf 95°, wobei schließlich eine unbedeutende Trübung von Bariumcarbonat entstand, wurde das Gemisch abgekühlt und dann mit 2.95 ccm 0.1020*n*-Salpetersäure zurücktitriert. Gemäß der Reaktionsgleichung:



sollten 23.04 ccm Lauge verbraucht werden, gefunden 23.03 ccm.

0.0989 g Subst. von Fraktion II zeigten in wäßriger Lösung neutrale Reaktion und verbrauchten bei Verseifung wie oben 11.30, berechnet 11.38 ccm, 0.1010*n*-Baryt.

Mit dem Rückstand des erhaltenen Lactons wurden einige orientierende Messungen über seine Hydrolysisierungsgeschwindigkeit in reiner und in alkalischer Wasserlösung bei 25.0° gemacht. 0.5902 g des Lactons wurden in Wasser von 25.0° zu einem Volumen von 50.16 ccm gelöst. Je 5.00 ccm dieser Lösung wurden in vorgewärmte Kolben in abgemessene Mengen Wasser bzw. Laugen einpipettiert. Nach passenden Zeiten wurden die Reaktionsgemische durch Einwerfen von reinem Eis schnell abgekühlt, wonach mit Lauge (in den alkalischen Versuchen nach vorangegangenen, möglichst schnellem Zusatz von überschüssiger Salpetersäure) zurücktitriert wurde. In den Tabellen bedeutet *t* die Zeit in Minuten, *T*_(*x*) die Menge des Reaktionsprodukts, in den Tabellen 3 und 5 in ccm 0.1010*n*-Baryt und in Tabelle 4 in ccm 0.10085*n*-Natron ausgedrückt, *a* ist die Anfangskonzentration des Lactons und des Alkalis in g Äquiv./l und *x* die Konzentration des Reaktionsprodukts auch in g Äquiv./l, *k* und *C* sind die Geschwindigkeitskoeffizienten erster bzw. zweiter Ordnung.

¹⁾ Ob eine von E. Fischer und H. Scheibler a. a. O., S. 1228, beobachtete, aus β-chlorbuttersaurem Natrium erhaltene Flüssigkeit auch aus β-Butyrolacton bestand, läßt sich nicht bestimmt sagen, da noch nach sechs Jahren eine eingehende Beschreibung jenes Körpers fehlt.

Tabelle 3.

5.00 ccm 0.1367*n*-Lactonlösung + 8.67 ccm Wasser. $a = 0.0500$.

t	T(x)	k
360	1.79	0.00085
1070	4.00	83
1830	5.26	82
∞	6.77 (ber.)	—

Wie ersichtlich, zeigt der Geschwindigkeitskoeffizient einen schwachen, aber ausgeprägten Gang, indem er allmählich kleiner wird, was merkwürdig erscheint, da man wegen Autokatalyse das entgegengesetzte Verhalten erwarten sollte¹⁾. Offenbar sind Parallel- oder Folgereaktionen höherer Ordnung (z. B. Addition der neugebildeten Oxyssäure an unverbrauchtes Lacton) mit im Spiel. Es ist aber bemerkenswert, daß die Verseifung so langsam vor sich geht.

Tabelle 4.

5.00 ccm 0.1367*n*-Lactonlösung
+ 6.78 ccm 0.10085*n*-Natron
+ 125 ccm Wasser. $a = 0.00500$.

t	T(x)	x	C
5	3.51	0.00259	43
15	5.34	394	50

Tabelle 5.

5.00 ccm 0.1367*n*-Lactonlösung
+ 6.77 ccm 0.1010*n*-Baryt
+ 125 ccm Wasser. $a = 0.00500$.

t	T(x)	x	C
5	3.76	0.00278	50
15	5.33	394	50

Die alkalische Verseifung des β -Butyrolactons scheint also eine Reaktion zweiter Ordnung zu sein, deren Geschwindigkeit von der Natur des anwesenden Kations unabhängig ist. Die Verhältnisse zeigen also völlige Übereinstimmung mit den Befunden von P. Henry (a. a. O.) und B. Holmberg²⁾ betreffs der alkalischen Verseifung des Valerolactons, und es soll besonders hervorgehoben werden, daß das hier untersuchte β -Lacton unter denselben Verhältnissen nur etwa doppelt so schnell wie das genannte γ -Lacton verseift wird, indem für das β -Butyrolacton $C = 50$ und für das γ -Valerolacton $C = 25$ ist.

Lund, Chemisches Institut der Universität, 15. Juni 1915.

¹⁾ P. Henry, Ph. Ch. 10, 96, [1892].²⁾ Ph. Ch. 80, 587 [1912].