gries, welches wir nach der Vorschrift von *H. Wislicenus* und *L. Kaufmann*[1]) bereitet haben, versetzt und zur Reduktion unter zeitweiligem Wasserzusatz mehrere Stunden in einer Schüttelbirne geschüttelt. Als alles Aluminium oxydiert war, wurde der Aluminium-hydroxydschlamm durch langsame Zugabe konz. Natronlauge in Lösung gebracht, der Äther abgetrennt, und die wässrige Schicht dreimal ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet, im Vakuum eingedampft und der Rückstand der Destillation unterworfen. Aus einem Bad von 130—150° gingen unter 10 mm Druck zwischen 110 und 120° 1,6 g (= 47% der Theorie) über. Die Rektifikation lieferte 1,1 g analysenreines, unter 10 mm bei 111—112° siedendes Amin. Refraktion: $n_D^{20} = 1{,}4463$. Beim Aufbewahren erstarrte die Flüssigkeit zu einer aus seidenglänzenden Nadeln bestehenden, sehr hygroskopischen Krystallmasse. Die Substanz beginnt bei 41° zu sintern und schmilzt bei 43°.

4,553 mg Subst. gaben 8,520 mg CO_2 und 4,130 mg H_2O
2,623 mg Subst. gaben 0,187 cm³ N_2 (23,5°, 758 mm)
$C_7H_{17}O_3N$ (163,1) Ber. C 51,50 H 10,50 N 8,59%
Gef. „ 51,03 „ 10,15 „ 8,18%

Die zu niedrigen Analysenzahlen dürften dadurch bedingt sein, dass die Substanz sehr leicht Kohlendioxyd aufnimmt.

Durch Verseifung mit rauchender Salzsäure nach der Vorschrift von *Wohl* und *Schweitzer* (l. c.) erhielten wir den salzsauren Isoserinaldehyd (Zersetzungspunkt 143—145°), der die bekannten Eigenschaften zeigte.

Basel, Anstalt für Organische Chemie und
Pharmazeutische Anstalt.

---

138. Vielgliedrige heterocyclische Verbindungen VIII [2]). Zur Kenntnis der hochgliedrigen Mono- und Poly-lactonringe

von **M. Stoll** und **A. Rouvé**.

(11. VIII. 35.)

In der vorhergehenden Arbeit haben[3]) wir die Verhältnisse beschrieben, welche wir bei der Lactonisierung der 14-Oxytetradecan-1-carbonsäure beobachten konnten. In der vorliegenden Abhandlung berichten wir über die Beobachtungen, die wir bei der Lactonisierung der normalen und substituierten ω-Oxycarbonsäuren mit (4) 6 bis 18 bzw. 23 Kohlenstoffatomen machen konnten.

[1]) B. **28**, 1323 (1895).
[2]) VII. Mitt. Helv. **18**, 659 (1935). [3]) Helv. **17**, 1289 (1934).

A. Über die Bildungsverhältnisse.

1. Zur Kenntnis des Reaktionsverlaufs.

Da wir bei unseren Versuchen aus der prozentualen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf ziehen, so haben wir zunächst versucht, mögliche Nebenreaktionen zu identifizieren und ev. ihre Grössenordnung zu bestimmen. Wir hatten zwar bei der in siedender benzolischer Lösung mit Benzolsulfonsäure (BS.) katalysierten Lactonisierung der 14-Oxytetradecan-1-carbonsäure bereits gesehen, dass unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen die Nebenreaktionen, wie z. B. Umesterungsreaktionen bzw. Verseifungsreaktionen nur in verschwindend kleinem Masse auftreten und daher praktisch vernachlässigt werden können.

Bei den niedrigeren Gliedern der homologen ω-Oxycarbonsäuren war es jedoch durchaus möglich, ja sogar wahrscheinlich, dass die genannten Nebenreaktionen auch in benzolischer Lösung messbare Geschwindigkeiten annehmen und so vielleicht nicht unwesentlich zur Bildung der polymeren Lactone beitragen könnten.

Denn es ist ja bekannt, dass das Gleichgewicht zwischen der γ-Oxybuttersäure und dem Butyrolacton in siedender wässeriger Lösung bei ca. 80% Lacton und 20% Säure liegt. Beim Valerolacton ist das Gleichgewicht bereits bis 93,4% zu Gunsten des Lactons verschoben. Ferner haben *Fichter* und *Beisswenger*[1]) beim δ-Valerolacton eine Polymerisation festgestellt, für die sie wohl mit Recht geringe Mengen von Wasserstoffionen verantwortlich machen. Schliesslich hat *Carothers*[2]) beim ε-Lacton eine nur durch Wärme verursachte Polymerisation festgestellt.

Zur Prüfung dieser Verhältnisse untersuchten wir zunächst die Lactonisierung der äusserst reaktionsfähigen γ-Oxybuttersäure in siedendem Benzol. Dabei konnten wir die folgenden Beobachtungen machen.

Wird 1 Teil ca. 10% Wasser enthaltende γ-Oxybuttersäure in 1000 Teile siedendes Benzol gegeben, so findet infolge unvollständiger, nur nach und nach erfolgender Lösung der Oxysäure eine unregelmässige Säureabnahme statt. Gleichzeitig beobachtet man eine kräftige Wasserabscheidung. In dem Masse, wie letztere fortschreitet, wird die Abnahme an titrierbarer Säure immer kleiner und kommt schliesslich bei vollständiger Entwässerung der Oxysäure bei ca. 50-proz. Umsatz fast zum Stillstand (vgl. Fig. 1). Setzt man nun auf je 100 Mole Oxysäure 1 Mol gründlich entwässerter und in Benzol gelöster BS. zu, so werden die restlichen 50% der Oxysäure in wenigen Augenblicken unter Abscheidung der theoretischen Wassermenge praktisch vollständig lactonisiert[3]).

[1]) B. **36**, 1200 (1903).

[2]) *Van Natta, Hill* and *Carothers*, Am. Soc. **56**, 455 (1934).

[3]) Die Geschwindigkeitskonstante nach der Katalysatorzugabe ist mindestens 10^4mal grösser als vor der Zugabe.

Es scheint demnach, dass die Autokatalyse, welche offenbar durch die Wasserstoffionen der γ-Oxybuttersäure verursacht wird, an die Gegenwart des Wassers gebunden ist. Sobald dessen Konzentration auf ein Minimum gesunken ist, so ist die Oxybuttersäure auch bei 80° relativ beständig. Diese Tatsache ist bemerkenswert,

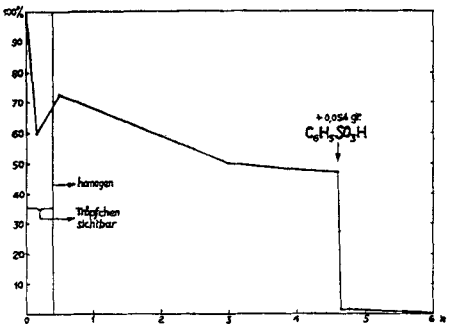


Fig. 1.

denn wie aus der Literatur als auch aus unseren in Tabelle 1 notierten Versuchen hervorgeht, ist diese Säure sehr unbeständig und verwandelt sich auch bei gewöhnlicher Temperatur mit so grosser Leichtigkeit in ihr Lacton, dass sie bis heute noch nie in reinem Zustande erhalten werden konnte.

Tabelle 1.

Bezeichnung	Säure-zahl SZ	Ester-zahl EZ	Gehalt an:		
			Säure	Lacton	Wasser
1. Butyrolacton, Sdp. 202 bis 203°	20,4	632	3,7	93,3	3%
2. Oxybuttersäure aus 1 frisch dargest.	476,2	31,3	88,6	4,8	6,6%
3. Dieselbe nach 10 Tagen bei 15°	265,5	246	49,3	37,8	12,9
4. Aus Äther kryst., Smp. 16—18° bei —50° aufbewahrt	479	9	89	1,4	8,6
5. Mutterlaugen von 4 . .	300	172	56	26	17,6

Um die Säure krystallinisch zu erhalten, mussten wir die frisch dargestellte, schon bei 0° erstarrende Oxysäure bei —50° umkrystallisieren (aus Äther). Sie krystallisiert dann in schönen, zu Wärzchen vereinigten, bei ca. 15—18° schmelzenden Nädelchen. Der Schmelzpunkt war jedoch nie scharf. Auch die Analyse zeigte stets eine gewisse Esterzahl. Ausserdem war die Substanz auch immer etwas feucht, da sie begierig Wasser anzieht. Es scheint, als wäre die Säure überhaupt nur bei tiefer Temperatur beständig, insofern sie nicht vollständig wasserfrei ist. Deshalb ist es auch weder *Fittig* und *Chanlarow*[1]), noch *Frühling*[2]) oder *Saytzeff*[3]) gelungen, sie vollständig rein zu erhalten.

[1]) A. **226**, 325 (1884). [2]) M. **3**, 702 (1882). [3]) J. pr. [2] **25**, 66 (1882).

Ferner zeigt die Säureabnahme in Fig. 1, dass auch geringe Wassermengen (es handelt sich höchstens um Bruchteile von zehntels Grammen in 10 Liter Benzol) schon einen erheblichen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante der Autolactonisation der γ-Oxybuttersäure haben.

Schliesslich geht aus dem Versuch hervor, dass das Gleichgewicht zwischen der Säure und dem Lacton ganz zu Gunsten des Lactons verschoben ist, so dass die Geschwindigkeit der Gegenreaktion im Verhältnis zu der der Hauptreaktion als verschwindend klein angesehen werden muss und somit vernachlässigt werden kann.

Wenn daher bei der γ-Oxybuttersäure das durch die Gleichung 1) ausgedrückte Gleichgewicht

$$\mathrm{OH{-}R{-}COOH} \rightleftharpoons \mathrm{R{-}C(=O){-}O} + \mathrm{H_2O} \qquad 1)$$

bereits innerhalb der Fehlergrenze vollständig nach rechts verschoben ist, so wird dies bei den viel beständigeren höheren Homologen noch viel mehr der Fall sein. Dies haben wir auch gelegentlich der Beständigkeitsprüfung der Lactone gegenüber der BS. feststellen können (vgl. Tab. 2). In keinem der untersuchten Fälle konnte irgend eine Zunahme des Säuretiters festgestellt werden.

2. Beständigkeit der Lactone gegenüber dem Katalysator.

Ausser in der Gegenreaktion besteht in der durch Katalysatoren beschleunigten Umesterung eine zweite Möglichkeit, nach welcher die prozentuale Zusammensetzung der Endprodukte in unkontrollierbarer Weise verändert werden könnte. *Carothers*[1]) hat bereits gezeigt, wie man diese Eigenschaft dazu benutzen kann, um schon fertig gebildete polymere Ester und monomere Ester gegenseitig ineinander umzuwandeln. In unserem Fall kommt infolge der relativ niedrigen Reaktionstemperatur lediglich die Umwandlung von fertig gebildetem Lacton in polymeres Lacton in Frage (z. B. nach Gleichung 2)).

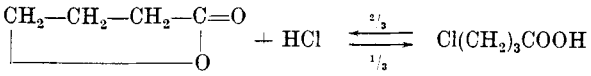
$$2\,\mathrm{R{-}C(=O){-}O} + 2\,\mathrm{C_6H_5SO_3H} \rightleftharpoons 2\,\mathrm{C_6H_5SO_3RCOOH} \rightleftharpoons \mathrm{C_6H_5SO_3RCOORCOOH} + \mathrm{C_6H_5SO_3H} \qquad 2)$$

$$\mathrm{O{-}R{-}C(=O){-}O{-}C(=O){-}R{-}O} + \mathrm{C_6H_5SO_3H}$$

Beim Exaltolid hatten wir bereits festgestellt, dass die obige Umesterung in Verdünnung höchstens in Spuren stattfindet. Bei den niedrigeren Lactonen war es jedoch sehr wohl möglich, dass sie in

[1]) Am. Soc. **55**, 5031 (1933) und frühere Arbeiten.

grösserem Ausmasse auftritt, so wie dies *Cloves*[1]) in wässeriger Lösung für die Reaktion



festgestellt hatte. Wir behandelten daher die drei in der Tabelle 2 angeführten Lactone unter den gleichen bzw. ungünstigeren Versuchsbedingungen wie bei ihrer Darstellung mit BS. Dabei konnte tatsächlich eine Einwirkung unter Bildung von schwach schwefelhaltigen polymeren Produkten festgestellt werden, welche um so grösser wurde, je kleiner der Lactonring war.

Tabelle 2.

BS. = Benzolsulfonsäure h = Versuchsdauer in Stunden.

Lactonring	Konz. in Mol/L		Titration von 50 cm³ mit 0,1-n. KOH			h	% Polyester
	BS.	Lacton	vor	nach d. Lact.-zugabe	Schluss		
ε	0,0001	0,01	0,30 cm³	0,32 cm³	0,30	4,5	38[2])
χ	0,04	0,0059	1,64	1,68	1,66	30	7
ξ	0,006	0,0195	2,78	2,76[2])	2,73	4	3

Da die Fehlergrenze zwischen 5 und 10% liegt, so kann eigentlich nur beim ε-Lacton von einer messbaren Umesterung gesprochen werden. *Carothers*[3]) gibt für die totale Polymerisation des ε-Lactons bei 150° in unverdünnter Form 12 Stunden an. Bei Zusatz einer Spur Alkali wird diese Zeit auf 5 Stunden verkürzt.

Somit sind es lediglich die kleingliedrigen Ringe (7- ev. 8-Ring), welche bei der Berechnung ihrer Cyclisationskonstanten C einer Korrektur bedürfen. Schon vom 9-Ring an liegen die Umesterungszahlen innerhalb der Fehlergrenzen. Letztere sind allerdings beim 9—11-Ring infolge der sehr geringen Ausbeuten an monomerem Lacton sehr weit. Zusammenfassend können wir feststellen, dass bei den mehr als 8 Glieder enthaltenden Lactonringen weder eine verseifend wirkende Gegenreaktion noch umesternd oder verharzend wirkende Nebenreaktionen das Endresultat der Lactonisierungen unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen wesentlich beeinflussen. Die prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsprodukte

[1]) A. **319**, 366 (1901).

[2]) Zusatz von Spuren Wasser hatte keinen Einfluss.

[3]) *Van Natta, Hill* and *Carothers*, Am. Soc. **56**, 455 (1934). Da die genannten Forscher das ε-Lacton aus einer unreinen, schlecht definierten Säure auf einem unmöglichen Wege dargestellt haben, so kann natürlich trotz der richtigen physikalischen Konstanten an dessen Identität gezweifelt werden, besonders da es nicht durch bekannte Derivate identifiziert wurde. Vgl. weiter unten den Abschnitt „Ringbildungsleichtigkeit".

erlaubt daher ein durchaus richtiges Bild vom Reaktionsverlauf bei der Darstellung der genannten Lactone zu erhalten.

3. Über die kinetischen Verhältnisse bei simultaner Polymerisation und Ringbildung.

Es sei X-R-Y ein Körper, bei dem R einen aliphatischen Rest und X und Y zwei leicht miteinander reagierende Substituenten bedeuten. Wir nehmen ferner an, dass der Körper X-R-Y die Möglichkeit hat, unter Abspaltung der beiden Substituenten XY entweder in monomolekularer Reaktion einen Ring R zu bilden oder in bimolekularer Reaktion sich zu verdoppeln (X-RR-Y).

Verfolgen wir nun zeitlich die Zusammensetzung einer Lösung, in welcher eine grosse Zahl obiger Molekeln unter den genannten Reaktionsbedingungen zur Reaktion gelangt.

Tabelle 3.

	Zusammensetzung der Reaktionslösung in verschiedenen Zeitpunkten			
Zeitpunkt der fortschr. Reakt.	0.	1.	2.	3.
I. Ausgangsmolekel	X-R-Y	X-R-Y	X-R-Y	X-R-Y
II. Reaktionsfähige polym. Molekeln		X-RR-$Y + XY$	X-RR-$Y + XY$ X-RRR-$Y + 2XY$	X-RR-$Y + XY$ X-RRR-$Y + 2XY$ X-$RRRR$-$Y + 3XY$
III. Monomolekulare Ringe		$R + XY$	$R + XY$	$R + XY$
IV. Polymolekulare Ringe			$RR + 2XY$	$RR + 2XY$ $RRR + 3XY$

Im Momente des Reaktionsbeginns (Zeitpunkt 0) besteht das Gelöste aus einer einzigen Komponente, dem Ausgangskörper. Im nächsten Moment (Zeitpunkt 1) sind es schon deren drei, dann fünf, sieben usw. In kurzer Zeit kommt man somit zu vier verschiedenen Gruppen von Reaktionskomponenten, nämlich unverändertes Ausgangsprodukt (Gruppe I), reaktionsfähige Polymere (Gruppe II), monomere Ringe (Gruppe III) und polymere Ringe (Gruppe IV). Will man eine solche Reaktion kinetisch verfolgen, so kann dies auf verschiedene Weise gemacht werden.

Bedient man sich der massanalytischen Methoden, so bestimmt man die Geschwindigkeit, mit der die reaktionsfähigen Substituenten reagieren: a) entweder durch direkte Bestimmung der Summe der noch nicht in Reaktion getretenen Substituenten X oder Y (z. B.

bei den Lactonen durch Titration der Carboxylgruppen) oder b) durch Bestimmung der bereits in Reaktion getretenen Substituenten (z. B. das Brom-ion bei den cyclischen Iminen). In beiden Fällen bestimmt man immer mehrere Gruppen miteinander und zwar im Fall a) Gruppe I und II und im Fall b) Gruppe II, III und IV. Über die kinetischen Verhältnisse bei der Umwandlung der einzelnen Gruppen kann man deshalb mit der obigen Methode keine Einsicht erhalten.

Bedient man sich jedoch der gravimetrischen Methoden, so können die einzelnen Gruppen nebeneinander bestimmt werden und sind somit der kinetischen Analyse leicht zugänglich. Da aber die Reaktionen in sehr grosser Verdünnung ausgeführt werden müssen, so bietet diese Methode in ihrer praktischen Ausführung solche experimentelle Schwierigkeiten, dass sie wohl nur in den seltensten Fällen mit Erfolg zur Anwendung kommen dürfte.

Es erschien uns daher interessant und notwendig zu verfolgen, wie sich die Geschwindigkeiten der einzelnen Gruppenumwandlungen zu der massanalytisch bestimmbaren resultierenden Reaktionsgeschwindigkeit verhalten. Im besonderen schien es uns angebracht zu untersuchen, ob die sonst allgemein übliche Anschauung, wonach man aus der Konstanz der monomolekular berechneten Reaktionskonstanten auf völlige Abwesenheit irgendeiner bimolekularen Reaktion schliesst, auch im Falle einer gleichzeitig verlaufenden Folgereaktion zulässig sei[1]).

Diese Fragen haben wir im Folgenden an Hand der Lactonisierung der homologen, normalen ω-Oxycarbonsäuren untersucht.

Wie wir in einer vorangehenden Arbeit[2]) gezeigt hatten, setzt sich die massanalytisch bestimmbare Reaktionsgeschwindigkeit zusammen aus drei verschiedenen Geschwindigkeiten (vgl. Tab. 3):

1. Der Geschwindigkeit A, mit der sich der Ausgangskörper (Gruppe I) in monomolekularer Reaktion in monomere Ringverbindung (Gruppe III) verwandelt.

2. Der Geschwindigkeit B, mit der sich der Ausgangskörper in bimolekularer Reaktion in reaktionsfähige Polymere (Gruppe II) verwandelt und

3. Der Geschwindigkeit C, mit der sich die reaktionsfähigen Polymeren in nachfolgender monomolekularer Reaktion in polymere Ringe (Gruppe IV) verwandeln.

$$-\frac{dx}{dt} = A + B + C \qquad 3)$$

[1]) Wir verweisen hier auf eine Arbeit von *G. Salomon*, welcher bei der Darstellung des Cyclohexamethylenimins aus der Konstanz der titrimetrisch bestimmten Reaktionskonstanten 1. Ordnung nicht nur auf eine 100-proz. Ringbildung schliesst, sondern direkt aus deren relativen Grössen den Polymerisationsgrad berechnet. Helv. **17**, 858 (1934).

[2]) *Stoll, Rouvé* und *Stoll-Comte*, l. c.

Diese Geschwindigkeit ist zu unterscheiden von der gravimetrisch bestimmbaren Geschwindigkeit

$$-\frac{dc}{at} = k_1 \cdot c + k_2 \cdot c^2. \qquad 4)$$

In Formel 3) bezieht sich nämlich die Geschwindigkeit dx/dt auf die Abnahme des Säuretiters x (also die Gruppen I und II), d. h. auf die Umwandlung von gleichen funktionellen Gruppen verschieden gebauter Molekeln. Die Geschwindigkeit dc/dt in Formel 4) dagegen bezieht sich auf die Abnahme der Ausgangsäurekonzentration c, d. h. auf die Umwandlung *identischer* Molekeln. Das bedingt, dass die Formel 3) die Umwandlung der polymeren Oxysäuren (Gruppe II) getrennt berücksichtigen muss (Glied C), während in Formel 4) dieselbe unberücksichtigt bleiben kann, indem die polymeren Oxysäuren zusammen mit den neutralen Polymeren als durch bimolekulare Reaktion entstandene Produkte gemeinsam bestimmt werden können.

Um das Verständnis dieser Zusammenhänge zu erleichtern, sollen sie an Hand der Fig. 2 und 3, welche sich auf die Lactonisierung der Juniperisäure bzw. der ϑ-Oxypelargonsäure beziehen, erläutert werden.

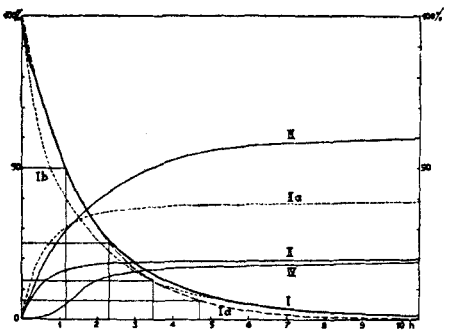


Fig. 2.

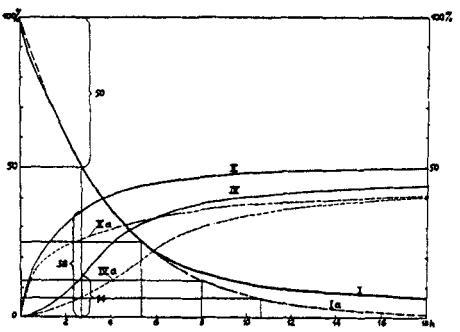


Fig. 3.

In Fig. 2 stellt die Kurve I die bei der Lactonisierung der Juniperisäure gemessene Abnahme des Säuretiters (auf Juniperisäure berechnet) dar. Die Kurve Ia ist eine zum Vergleich berechnete, rein monomolekulare Kurve. Sie zeigt, wie sehr sich die gemessene Kurve einer solchen mit monomolekularem Abfall nähert. Die Kurve I wurde nun den Ausbeuten entsprechend in die drei hypothetischen Kurven II, III und IV aufgeteilt, so dass also die negativen Ordinaten der Kurve I (vom oberen Rand zur Kurve) gleich ist der Summe der positiven Ordinaten (vom unteren Rand zu den Kurven) der drei Kurven II, III und IV.

Die Kurve III stellt dabei den in monomolekularer Reaktion verbrauchten Anteil der Juniperisäure dar. Dieser Anteil betrug am Ende der Reaktion etwa 65%.

Kurve II stellt den massanalytisch bestimmt gedachten und in bimolekularer Reaktion verbrauchten Anteil der Juniperisäure vor. Dabei ist zu bemerken, dass bei der Bildung einer Molekel bimolekularer Juniperisäure titrimetrisch nur ein Mol monomolekularer Juniperisäure verschwindet, gravimetrisch dagegen zwei Mol, d. h. wenn z. B. 40% des Gewichts der Juniperisäure zu bimolekularer Säure verestert wird, so kann massanalytisch nur eine 20-proz. Säureabnahme festgestellt werden.

Kurve IV stellt die ebenfalls massanalytisch bestimmt gedachte Umwandlung der bimolekularen Juniperisäure in Dilacton dar. Da diese Umwandlung am Ende der Reaktion fast 100% erreicht, so sind die Schlussordinaten beider Kurven gleich gross. Die Ausbeute an Dilacton betrug 32% (höhere Lactone waren höchstens 3% vorhanden), somit müssen die Schlussordinaten der beiden Kurven II und IV je 16% betragen. Zu Beginn der Reaktion sind dagegen die Ordinaten der beiden Kurven verschieden, denn erst wenn die Menge an dimolekularer Juniperisäure eine gewisse Grösse erreicht hat, die Kurve II also eine gewisse Höhe besitzt, so kann die Umwandlung, welche durch Kurve IV ausgedrückt wird, beginnen.

Je nachdem nun das entstehende Dilacton einen leicht zugänglichen oder einen schwerzugänglichen Ring bildet, d.h. je nachdem diese sekundäre Umwandlung im Verhältnis zu den primären Umwandlungen der Kurven II und III sehr langsam oder schneller verlaufen, so nähert sich die Kurve IV mehr oder weniger rasch der Kurve II. Die resultierende Kurve I kann somit durch die sekundäre Umwandlung (Folgereaktion) in den verschiedensten Richtungen und oft in schwer zu kontrollierender Weise beeinflusst werden. Im vorliegenden Falle der Juniperisäure bildet das Dilacton einen 34-Ring. Die Geschwindigkeit der Folgereaktion ist daher ungefähr von derselben Grössenordnung wie die Hauptreaktionen. Das bedingt, dass die Folgereaktion den durch die bimolekulare Reaktion verursachten „Gang" (Kurve Ib) zum grossen Teil kompensiert, so dass trotz 32-proz. bimolekularer Reaktion massanalytisch ein annähernd monomolekularer Reaktionsverlauf gefunden wird.

Zu wesentlich anderen Verhältnissen müsste man gelangen, wenn man die Reaktionsgeschwindigkeiten nach der gravimetrischen Methode (Gleichung 4)) bestimmen würde. Wie schon erwähnt wurde, wird bei dieser Bestimmungsform die bimolekulare Oxysäure zusammen mit dem Dilacton bestimmt, denn das Gewicht der dimeren Säure ist bis auf das Gewicht des abgespaltenen Wassers gleich

dem Gewichte des Dilactons. An Stelle der Kurve II würde man auf diese Weise ihre Verdoppelung IIa erhalten, was natürlich zu einer veränderten Kurve I, nämlich der Kurve Ib führen müsste. In dieser Kurve tritt der durch die Polymerisation bedingte „Gang" typisch hervor. Dieser Gang müsste demnach auch noch bei ziemlich kleiner Polymerisation bemerkbar sein, und es wäre durchaus richtig, aus dem Gang der gravimetrisch bestimmten Reaktionskonstanten sowohl auf die Reaktionsordnung als auch auf den Polymerisationsgrad zu schliessen. Bei den massanalytisch bestimmten Reaktionskonstanten ist dies jedoch wegen der Folgereaktion prinzipiell nicht erlaubt.

In Fig. 3 zeigt die Kurve I die experimentell gemessene Abnahme des Säuretiters bei der Lactonisierung der ϑ-Oxypelargonsäure. Die Kurve Ia stellt wieder die ideale Kurve einer monomolekularen Reaktion vor. Trotz einer ca. 80-proz. bimolekularen Reaktion[1]) (und einer ca. 20-proz. trimolekularen Reaktion) sind die beiden Kurven zu ca. 60% identisch. Kurve II stellt die wiederum massanalytisch bestimmt gedachte hypothetische Bildung von dimolekularer (Kurve IIa) und trimolekularer Oxysäuren dar, während Kurve IV (bezw. IVa) deren Übergang in Di- und Trilacton veranschaulichen soll. Die negativen Ordinaten der Kurve I sind somit wieder gleich der Summe der positiven Ordinaten der Kurven II und IV. Da bei dieser Säure die monomolekulare Reaktion nur in Spuren eintritt, so wird die gesamte Substanz in bimolekularer Reaktion verbraucht. Da die di- bzw. trimolekularen Oxysäuren infolge ihrer 20- bzw. 30-gliedrigen Ketten aufs neue zum Ringschluss befähigt sind, so wird die bimolekulare Reaktion wieder in dem oben ausgeführten Sinne durch eine ebenso grosse Folgereaktion in eine scheinbare monomolekulare Reaktion verwandelt. Da ferner die Geschwindigkeit der Folgereaktion stets nur einen Bruchteil der Geschwindigkeit der Hauptreaktion ausmachen kann und diese Geschwindigkeit ausserdem an und für sich kleiner ist als die der Hauptreaktion, so wird die durch die Kurve I ausgedrückte Abnahme des Säuretiters in doppelter Weise verzögert. Die Grösse dieser Verzögerung ergibt sich aus der Halbwertszeit bei der Lactonisierung der ϑ-Oxypelargonsäure, welche gerade etwa doppelt so gross ist als die der Juniperisäure (Fig. 2). Die massanalytisch bestimmbaren Geschwindigkeitskonstanten werden somit durch den Polymerisationsvorgang bzw. durch die dadurch bedingte Folgereaktion erniedrigt[2]).

---

[1]) Diese Versuche veranlassten uns, die von *Carothers* auf a. W. dargestellten Poly-ester auch nach unserer Methode darzustellen, worüber in einer späteren Arbeit berichtet werden soll.

[2]) Vgl. Helv. **17**, 1927, 1928 Tabelle III (1934).

In der rechten Hälfte der Fig. 4 haben wir die bei der Lactonisierung einiger ω-Oxysäuren bei 50-proz. Umsatz herrschenden Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit zu der Zahl der Kohlenstoffatome im Ring aufgetragen. Gleichzeitig haben wir dazu die in Prozenten ausgedrückten Rohausbeuten der Di- (×) bzw. Trilactone (□) in Abhängigkeit zur Kohlenstoffzahl eingezeichnet. Der oben erwähnte Einfluss des Polymerisationsgrades auf die Geschwindigkeitskonstanten kommt dabei sehr schön zum Ausdruck. Ausserdem bemerkt man, wie beim 7-Ring (= 6 *C*-Atome) die Trilactonbildung auf Kosten der Dilactonbildung infolge der Schwerzugänglichkeit des 14-Ringes überhandgenommen hat.

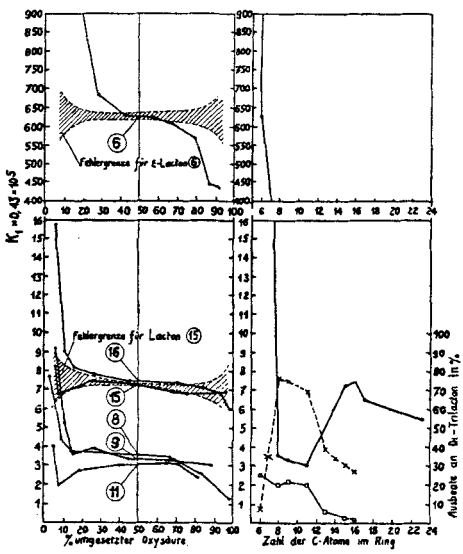


Fig. 4.

Linke Hälfte: Gang der monomolekular berechneten Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit zur massanalytisch bestimmten Menge umgesetzter Oxysäure. Die eingekreisten Zahlen bedeuten die Zahl der Kohlenstoffatome im Ring bzw. in der Kette.

Rechte Hälfte: —o——o— Die bei 50-proz. Umsatz herrschenden Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit zur *C*-Zahl der Kette.
—x——x— Ausbeute an Dilacton in Prozenten.
—□——□— Ausbeute an rohem Trilacton (Trilacton und alle höheren Polyactone)

In der linken Hälfte der Fig. 4 haben wir den Gang einiger Geschwindigkeitskonstanten typischer Ringgrössen in Abhängigkeit zum prozentualen, massanalytisch bestimmten Oxysäureumsatz graphisch dargestellt. Daraus geht mit aller Deutlichkeit der korrigierende Einfluss der Folgereaktion hervor.

So weist z. B. der 17-Ring (= (16) *C*-Atome) einen wenn auch nur sehr schwachen, so doch immerhin noch deutlichen Gang auf. Beim 16-Ring ist dieser Gang bereits schon verwischt, so dass die Konstanten so ziemlich innerhalb der geschätzten Fehlergrenze fallen. Beim 12-Ring tritt der Gang in der bereits beim 16-Ring angedeuteten Weise in umgekehrter Richtung ein. Der 10-Ring zeigt wieder eine gute Konstanz und der 9-Ring wieder einen schwachen aber ausgeprägten Gang. Beim 7-Ring ist der Gang noch viel grösser und fällt weit ausserhalb der Fehlergrenze. Dies ist leicht begreiflich, wenn man bedenkt, dass die Folgereaktion in diesem Fall einen 14-Ring zu bilden hat, welcher als gehemmter Ring eine viel kleinere Bildungsgeschwindigkeit besitzt als der 7-Ring oder die bimolekulare Oxycapronsäure. Die Folgereaktion verläuft daher im Verhältnis zu den Hauptreaktionen so langsam, dass sie ihren kompensierenden Einfluss nur unvollkommen entwickeln kann.

(Da die Geschwindigkeitskonstante des 7-Rings etwa 50 mal so gross ist wie die des 17-Ringes, so haben wir sie in einem 50 mal kleineren Masstab in der oberen Hälfte der Fig. 4 eingezeichnet.)

Beim 10-Ring ist gerade das Umgekehrte der Fall. Die Geschwindigkeit der monomeren Reaktion ist gleich Null, die der bimolekularen Reaktion ist ebenfalls schon viel kleiner als beim 7-Ring. Dagegen besitzt der 20-Ring eine relativ hohe Bildungsgeschwindigkeit; der Einfluss der Folgereaktion ist daher sehr gross und der Gang der Konstanten sehr klein.

Je nach dem Verhältnis der Geschwindigkeiten zwischen Haupt- und Folgereaktion besitzen die resultierenden Konstanten einen mehr oder weniger ausgeprägten Gang.

Die Fig. 4 zeigt ausserdem, dass die Geschwindigkeitskonstanten in allen Fällen ohne Ausnahme ganz zu Beginn der Reaktion stark abfallen. Dies ist einerseits auf einen nicht zu umgehenden Messfehler zurückzuführen. Andrerseits ist es aber sicher, dass zu Beginn der Reaktion die bimolekulare Reaktion am grössten und die Folgereaktion noch fast Null ist. D. h. also, die Folgereaktion kann ihren Einfluss erst nach einem etwa 10% betragenden Umsatz entfalten.

Zusammenfassend stellen wir also fest, dass bei massanalytisch bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten bei Reaktionen, welche simultaner Polymerisation und Ringbildung fähig sind, aus dem Verlauf der Reaktionskonstanten allein prinzipiell kein Schluss auf die Reaktionsordnung gezogen werden darf. Ebenso ist die Bestimmung des Polymerisationsgrades aus dem Gang der massanalytisch bestimmten Reaktionskonstanten 1. Ordnung prinzipiell unrichtig

Es ist daher unbedingt notwendig, jede anscheinend monomolekular verlaufende Ringschluss-Reaktion durch eine am Schlusse

der Reaktion durchgeführte gravimetrische Analyse auf eventuelle Polymerisation zu prüfen. Nur in den seltensten Fällen wird es dabei möglich sein, eine 100-proz. Ringbildung festzustellen.

4. Die Cyclisationskonstante hochgliedriger Ringe.

Unter der Voraussetzung, dass die bei einer Cyclisation entstehenden Reaktionsprodukte nur durch die gleichzeitig verlaufenden Reaktionen 1. und 2. Ordnung gebildet werden, lässt sich aus dem am Schlusse der Reaktion ermittelten Gewichtsverhältnis der mono- und polymeren Reaktionsprodukte Y einerseits und aus der zu Beginn der Reaktion herrschenden Anfangskonzentration c_0 der zu cyclisierenden Substanz anderseits das Verhältnis der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten k_1/k_2 festzustellen[1]).

$$lg\,(1 + \frac{c_0}{k_1/k_2}) = \frac{\frac{Y \cdot c_0}{k_1/k_2}}{1 + Y} \qquad 5)$$

Dieses Verhältnis, dem wir den Namen Cyclisationskonstante[2]) gegeben hatten, misst mit Hilfe der durch die Konzentration bestimmten Zahl der aktiven intermolekularen Zusammenstösse die Zahl der gleichzeitig stattfindenden aktiven intramolekularen Zusammenstösse und ist somit ein von der Reaktionsfähigkeit der funktionellen Gruppen unabhängiges Mass für die Ringbildungsleichtigkeit.

Wie wir zu Beginn der vorliegenden Arbeit gezeigt haben, entspricht die von uns angewandte Lactonisierungsreaktion vom 8-Ring an vollständig den oben für eine einwandfreie Bestimmung der Cyclisationskonstanten ($= C$) gegebenen Voraussetzungen. Die in Tabelle 7 mitgeteilten Konstanten geben daher ein ziemlich genaues Bild von der Ringbildungsleichtigkeit der verschiedenen ω-Oxycarbonsäuren in siedender benzolischer Lösung.

Was die Ableitung und Bestimmung der C anbelangt, so verweisen wir auf die frühere Arbeit (l. c.). Hier soll nur noch nachgetragen werden, dass die C um so genauer bestimmt werden kann, je mehr sich der Cyclisationsgrad Y dem Werte 1 nähert, was in manchen Fällen durch passende Wahl der Konzentration der Ausgangssäure erreicht werden kann. Sowohl bei den sehr schwer zugänglichen als auch bei den sehr leicht darstellbaren Ringen nimmt

[1]) *Stoll, Rouvé* und *Stoll-Comte,* Helv. **17**, 1293 (1934).

[2]) Da das Verhältnis von zwei Konstanten wieder eine Konstante ist und im vorliegenden Fall zudem eine charakteristische Grösse für den Ringschluss vorstellt, so schien uns der Name „Cyclisationskonstante" gerechtfertigt. Da dieselbe analog der Geschwindigkeitskonstanten von der Konzentration unabhängig ist, so kann sie im Gegensatz zu den Ausbeutezahlen für Vergleichszwecke verwendet werden. *K. Ziegler,* welcher die Unzulänglichkeit der Ausbeutezahlen für Vergleichszwecke ebenfalls hervorhob, A. **513**, 52, 54 (1934), empfahl für die Charakterisierung der Ringbildungsleichtigkeit die zur Erreichung gleicher Ausbeuten notwendigen Versuchszeiten.

der Cyclisationsgrad so extreme Werte an, dass er auch mit grosser Variation der Konzentration nicht mehr dem Werte 1 genähert werden kann. Man muss sich daher bei diesen Ringen mit einer weniger genauen *C* begnügen. Das gleiche gilt auch von den sehr leicht polymerisierbaren Ringen, bei welchen die notwendigen Korrekturen die Genauigkeit der *C* etwas beeinträchtigen. Da jedoch bei den genannten Ringen die Werte für die *C* sehr weit auseinander liegen, so wird der quantitative Einblick in die Ringbildungsleichtigkeit davon nur sehr unwesentlich beeinflusst.

In Tabelle 4 haben wir für die verschiedenen Ringgrössen die aus der *C* berechenbaren Höchstkonzentrationen zusammengestellt, welche für eine mindestens 98-proz. Lactonausbeute in siedender benzolischer Lösung noch zulässig sind. Man ersieht daraus, welche ungemein hohen Verdünnungen notwendig sind, um die rein monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten bestimmen zu können. Da man unseres Wissens heute noch keine analytische Methode hat, welche in solcher Verdünnung noch zuverlässig arbeitet, so scheint uns auch die Charakterisierung der Ringbildungsleichtigkeit mit Hilfe der genauen *Arrhenius*'schen Konstanten wenigstens vorläufig undurchführbar.

Tabelle 4.

Zahl der C-Atome im Lactonring	Maximale Konz. in Mol/Liter	Zahl der C-Atome im Lactonring	Maximale Konz. in Mol/Liter
4	>0,01	13	0,000026
6	0,000074	14	0,000047
7	0,000000 (?)	15	0,000074
8	0,00000016	16	0,000090
9	0,00000020	17	0,00012
10	0,00000056	18	0,000100
11	0,0000028	23	0,000071
12	0,0000053		

Dagegen möchten wir an dieser Stelle darauf hinweisen, dass es unter gewissen sehr plausiblen Voraussetzungen möglich ist, die *C* direkt mit der intramolekularen Kollisionsfrequenz in Beziehung zu setzen.

Nimmt man z. B. an, dass die mono- und bimolekulare Veresterungsreaktion (und zwar denken wir hier lediglich an die Reaktion, welche die chemische Verbindung hervorbringt) gleich grosse Aktivierungswärmen benötigen, was in Anbetracht der vollständig gleichartigen Reaktionen sehr wahrscheinlich erscheint, so dürfte ein eventueller Mehrbetrag an Aktivierungswärme bei der intramolekularen Reaktion die von der Molekel für die Aufsuchung der Ringstellung benötigte Energie angeben. Wie wir früher beim 16-Ring bereits festgestellt hatten[1]), ist die intramolekulare Aktivierungsenergie in Benzol fast doppelt so gross wie die intermolekulare Aktivierungsenergie. Die 16-gliedrige Kette benötigt daher zu ihrem Ringschluss fast ebensoviel Energie, um sich in die Ringstellung zu begeben, als sie Energie braucht, um ihre funktionellen Gruppen für den Reaktionsschluss zu aktivieren.

[1]) *Stoll, Rouvé* und *Stoll-Comte*, l. c.

Durch diese Zerlegung der Aktivierungswärmen gelangt man natürlich auch zu einer anderen Auslegung der Aktionskonstanten. *G. Salomon*[1]) hat als erster die Aktionskonstanten der monomolekularen Ringschlussreaktion mit der „Ringstellungshäufigkeit" identifiziert und somit als temperaturunabhängig bezeichnet.

Nimmt man nun aber weiter an, dass die Drehgeschwindigkeiten der einzelnen CH_2-Gruppen (vgl. weiter unten „Zur Kenntnis des Ringbildungsminimums") durch Energiezufuhr eine Erhöhung erfahren, so kommt man zu der Erkenntnis, dass dies notwendiger Weise mit einer Erhöhung der intramolekularen Kollisionsfrequenz verbunden sein muss. Im Gegensatz dazu würde aber die intermolekulare Reaktion in keiner Weise davon beeinflusst. Die von der Molekel zur Erreichung der Ringstellung benötigte interne „Dreh-Aktivierungswärme" wäre somit identisch mit der Differenz aus den mono- und bimolekularen Aktivierungswärmen. Die intramolekulare Kollisionsfrequenz wäre demnach temperaturabhängig. Und zwar wäre diese Temperaturabhängigkeit um so grösser, je mehr Drehungen die CH_2-Gruppen einer Molekel auszuführen haben, um schliesslich einmal die Ringstellung zu verwirklichen. Die Übergangsringe müssten demnach eine besonders hohe Dreh-Aktivierungswärme besitzen. Umgekehrt müsste letztere in allen den Lösungsmitteln sehr klein sein, in welchen im Sinne der *Salomon*'schen Theorie das vorgelagerte Gleichgewicht: Ketten-Ringstellung zu Gunsten der Ringstellung verschoben ist[2]).

Sind k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen 1. bzw. 2. Ordnung, E_1 und E_2 die entsprechenden Aktivierungswärmen, Z_1 und Z_2 die entsprechenden Aktionskonstanten und v_i die intramolekulare Kollisionsfrequenz, dann müsste E_2 die Aktivierungswärme der eigentlichen Veresterungsreaktion erster und zweiter Ordnung vorstellen und $E_1—E_2$ würde die von der Molekel für den Ringschluss benötigte Energie zwecks Aktivierung der Drehbewegungen bezeichnen.

Mit Hilfe der *Arrhenius*'schen Gleichung kann man dann folgende Beziehungen aufstellen:

$$k_1 = Z_1 \cdot e^{\frac{-(E_1-E_2)}{RT}} \cdot e^{\frac{-E_2}{RT}} \qquad 6)$$

Setzt man $v_i = Z_1 \cdot e^{\frac{+E_2-E_1}{RT}}$ dann ist $k_1 = v_i \cdot e^{\frac{-E_2}{RT}}$ 7)

Für die Cyclisationskonstante C ergibt sich daraus die folgende Beziehung:

$$C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{v_i}{Z_2} \qquad 8)$$

d. h. die C ist der intramolekularen Kollisionsfrequenz direkt proportional. Da nun Z_2 die intermolekulare Kollisionshäufigkeit pro sec und pro mol/L bedeutet, so ist sie eine annähernd konstante Grösse und beträgt nach *Molwyn-Hughes*[3]) $2{,}8 \times 10^{11}\,\mathrm{sec}^{-1}\,(\mathrm{mol/L})^{-1}$. Die intramolekulare Kollisionsfrequenz könnte daher nach folgender Formel berechnet werden:

$$v_i = C \times 2{,}8 \times 10^{11}\,\mathrm{sec}^{-1} \qquad 9)$$

B. Über einige physikalische Eigenschaften von hochgliedrigen Mono- und Polylactonen (Tabelle 7 und 7a).

1. Schmelzpunkte und Löslichkeiten.

Die Schmelzpunkte der hochgliedrigen Lactone und Dilactone (Fig. 5) weisen ganz ähnliche Verhältnisse auf, wie sie schon bei den hochgliedrigen, cyclischen Kohlenwasserstoffen, Ketonen, Di-

[1]) Helv. **16**, 1354, 1361 (1933). Wir beziehen uns hier auf die auf S. 1372 in Punkt 2 der Zusammenfassung gemachten Angabe. [2]) *G. Salomon*, l. c.

[3]) *Molwyn-Hughes:* The kinetics of reactions in solution. Oxford. S. 78 (1933).

ketonen usw. beobachtet worden sind[1]). Auch der steile Abfall zwischen dem 18- und 20-Ring wird in etwas weniger ausgeprägtem Masse wieder vorgefunden. Dieser Punkt scheint sich gerade etwas nach dem zweiten Maximum der Bildungsleichtigkeit zu befinden und dürfte daher wenigstens indirekt damit zusammenhängen. Da alle hochgliedrigen Verbindungen bei ungefähr derselben Gliederzahl einen Abfall in der Schmelzpunktskurve aufweisen, so muss dies offenbar analog der Ringbildungsleichtigkeit eine Funktion der Gliederzahl sein. Mit Hilfe unserer Modelle[2]) mit grossen Wasserstoffatomen kann man nun zeigen, dass die Ringerweiterung bis etwa zum 18-Ring annähernd konzentrisch erfolgen muss. Denn erst bei dieser Gliederzahl ist der Durchmesser des Ringes dem Molekelabstand zwischen zwei aliphatischen Kohlenstoffketten gleich geworden. Von dieser Ringgrösse an nehmen alle höheren Ringe eine mehr oder weniger gestreckte, ovale Form an, indem sich immer mehr CH_2-Gruppen zwischen die Ring-Enden schieben. Der etwa beim 18-Ring stattfindende Abfall der Schmelzpunkte würde somit den Übergang der ungefähr kreisrunden Ringe in die gestreckten Ringe bezeichnen[3]).

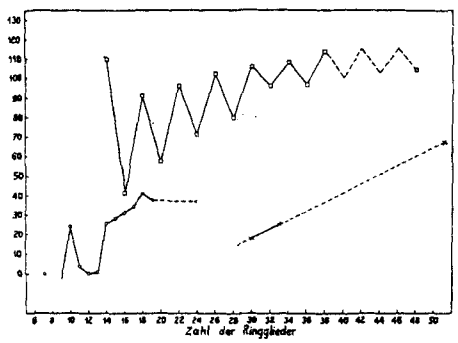


Fig. 5.

Interessant ist ferner der Vergleich der Schmelzpunkte und Löslichkeiten der Mono- und Trilactone mit denen der Dilactone.

Tabelle 5.

Bezeichnung	Zahl d. Ringgl.	Sdp. $_{0,3\ mm}$	Smp.	Löslichkeit in Pentan 15°	Dichte 20°
Monolacton .	11	67— 70°	4—5°	∞	0,9980
Dilacton . .	22	190—192°	96—97°	< 0,1%	—
Trilacton . .	33	270—275°	28—29°	∞	0,9930

Wie man aus Tabelle 5 ersehen kann, bilden die Mono- und Trilactone tiefschmelzende, in Pentan sehr leicht lösliche Körper, während die Dilactone darin fast unlöslich sind und viel höher schmelzen. Es besteht also zwischen den erstgenannten eine unverkennbare Ähnlichkeit, während die Dilactone stark abweichende

[1]) *Ruzicka, Stoll, Huyser* und *Boekenoogen*, Helv. **13**, 1155 (1930).
[2]) *Stoll* und *Stoll-Comte*, Helv. **13**, 1193 (1930).
[3]) Vgl. dazu die Zeichnungen vom 14- bzw. 28-Ring, Helv. **13**, 1195 (1930).

Eigenschaften besitzen. Die Erklärung dieser Eigentümlichkeit ist unseres Erachtens ebenfalls im räumlichen Bau der betreffenden Körper zu suchen. Im Dilactonring müssen sich stets zwei Estergruppen gegenüberliegen, während im Mono- und Trilactonring einer Estergruppe mindestens eine gekrümmte Kohlenstoffkette gegenüber liegt, d. h. die Dilactone besitzen eine höhere Molekel-Symmetrie als die Mono- bzw. Trilactone. Je kleiner der Lactonring wird, um so grösser wird die Löslichkeit der Dilactone. Im Gegensatz dazu stehen die Monolactone, bei welchen die kleinen Ringe ziemlich schwer löslich sind.

Die Schmelzpunktskurve der Dilactone zeigt ebenfalls eine ganz interessante Regelmässigkeit. Es schmelzen immer diejenigen Dilactone höher, welche aus Kohlenstoffketten mit gerader Anzahl Kohlenstoffatomen aufgebaut sind. Die höhere Symmetrie scheint auch hier wieder mit einer Schmelzpunktserhöhung verbunden zu sein. Je höher der Ring ist, desto weniger fallen diese Symmetrieunterschiede ins Gewicht. Die Schmelzpunktsdifferenzen werden daher immer kleiner.

Die in Fig. 6 gezeichnete Dichtekurve der Lactone besitzt einen gleichmässigen Verlauf. Sie gleicht in jeder Beziehung der von *Carothers*[1]) für die cyclischen Ester gefundenen Kurve. Der einzige Unterschied besteht in einer geringeren Steilheit, bedingt durch den um die Hälfte geringeren Sauerstoffgehalt der Lactone. Dass aber auch bei den mittleren Lactonen eine Kompression bzw. Dichteerhöhung stattfindet geht aus dem Vergleich der Dichten der Mono- und Trilactone hervor. Die Erhöhung beträgt allerdings nur ca. ¼ derjenigen, welche man bei den carbocyclischen Kohlenwasserstoffen findet. Somit erniedrigt das heterocyclisch gebundene Sauerstoffatom die Kompression im Innern der Übergangsringe.

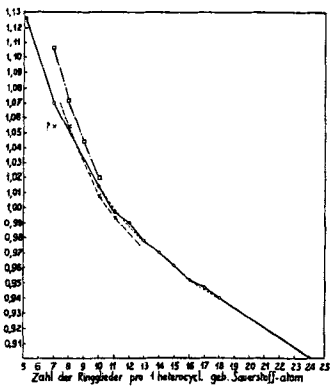


Fig. 6.

—o— gefundene und auf 20° umgerechnete Dichten der Monolactone.
—□— Dichten der Dilactone bei 20°.
—x— Dichten d. Trilactone bei 20°.

Wie aus der Kurve ersichtlich ist, scheint die Dichte des 11-gliedrigen Lactons etwas zu niedrig zu sein, was ev. auf eine ungenügende Reinigung bei der Destillation der sehr geringen Substanzmengen zurückzuführen ist. Auch das Trilacton 6 war nicht ganz rein und hatte deshalb eine zu geringe Dichte. Trotzdem erlaubt der Vergleich der Dichtekurven der drei

[1]) *Spanagel* und *Carothers*, Am. Soc. **57**, 930 (1935).

Dichte. Trotzdem erlaubt der Vergleich der Dichtekurven der drei Körperklassen einen interessanten Einblick in die durch die Ringgrösse bedingten Molekularverhältnisse zu gewinnen. Und zwar vergleicht man zweckmässig die Dichten von Ringen, welche pro heterocyclisch gebundenem Sauerstoffatom die gleiche Anzahl CH_2-Gruppen enthalten. Der Einfluss der Ringgrösse und der Symmetrieverhältnisse kommt so besonders schön zum Ausdruck.

So zeigen z. B. die kleingliedrigen Monolactone eine viel geringere Dichte als die entsprechenden Di- und Trilactone. Beim 8-Ring überschneidet die Dichtekurve der Monolactone diejenige der Trilactone, so dass die höheren Monolactone eine etwas höhere Dichte besitzen als die entsprechenden Trilactone. Die Dichtekurve der Dilactone verläuft parallel und über derjenigen der Trilactone und nähert sich somit mit zunehmender Ringgrösse der Dichtekurve der Monolactone. Diese Beobachtungen stimmen mit den früher[1]) bei den cyclischen Kohlenwasserstoffen gemachten Beobachtungen vorzüglich überein. Wie dort schon auseinandergesetzt wurde, bedingt der Ringschluss bei den kleineren Ringen notwendigerweise eine Erniedrigung der Dichte, indem 1. durch die in einer Ebene liegenden Kohlenstoff-Sauerstoffatome und die sie umgebenden Wasserstoffsphären im Innern der Ringe ein Raum abgegrenzt wird, welcher für die Raumerfüllung verloren ist, und 2. durch die Spreizung der CH_2-Gruppen auch ausserhalb des Ringes eine geringere Raumausnützung stattfindet[2]). Das erklärt, warum auch bei den kleineren Monolactonen die Dichte geringer sein muss als die Dichte der prozentual gleich zusammengesetzten Trilactone. Letztere besitzen ja bereits so grosse Ringe, dass ihre Dichten weder durch Spreizung noch durch Kompression irgendwie beeinflusst sein können.

Die höhere Dichte der Dilactone erklärt sich ebenfalls leicht durch die symmetrische Anordnung der Estergruppen, welche eine dichtere Anordnung der Molekeln besonders begünstigen müssen, was übrigens, wie schon erwähnt, auch aus dem hohen Schmelzpunkt hervorzugehen scheint.

Je grösser nun das Verhältnis der Zahl der Kohlenstoffatome zu der Zahl der Sauerstoffatome im Ring wird, um so mehr nähern sich die drei Dichtekurven einander, um schliesslich gemeinsam dem durch die Dichte einer CH_2-Gruppe gegebenen Grenzwert $d^{20} = 0{,}864$[3]) zuzustreben.

Dass die Übergangsringe (7- bis und mit 18-Glieder) einen von den höheren und tieferen Ringen abweichenden Bau besitzen müssen, scheint auch aus der durchwegs stark neg. spez. Exaltation hervorzugehen (Tabelle 7+7a).

[1]) *Stoll* und *Stoll-Comte*, Helv. **13**, 1192 (1935).
[2]) Vgl. dazu die Fig. 2a in Helv. **13**, 1195 (1930).
[3]) *Stoll* und *Stoll-Comte*, l. c.

Tabelle 7.

Ausgangs-Säuren		Monomere Lactone									Dilactone	
Bezeichnung	Smp.	Zahl d. Rgl.	Smp.	Sdp. Druck	$C \cdot 10^4$	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D ber.	M_D gef.[1])	$E\,\Sigma_D$	Zahl d. Rgl.	Smp.
γ-Oxybuttersäure . . .	23-25°	5	—42	206/760	>5000	1,1254	—	—	—	—	—	—
ε-Oxycapronsäure . . .	44°	7	~0°	98/9	28,4	1,0693	1,4605	29,36	29,29	—0,06		112°
ζ-Oxyönanthsäure . . .	36°	8	?	—	—	—	—	—	—	—	16	41°
η-Oxycaprylsäure . . .	63°	9	<0°	—	~0,08	—	—	—	—	—	18	93°
ϑ-Oxypelargonsäure . .	51°	10	26°	74/5	0,10	1,013	1,4693	43,21	42,90	—0,20	20	57°
$\varkappa$-Oxycaprinsäure . . .	77°	11	5°	70/0,3	0,28	0,9970	1,4677	47,83	47,24	—0,35	22	97° [2])
Undecanol-11-Säure-1 . .	67°	12	<0°	60/0,04	1,4	0,9896	1,4713	52,45	51,96	—0,27	24	72°
Dodecanol-12-Säure-1 . .	83°	13	0°	88/0,25	2,6	0,9775	1,4700	57,07	56,67	—0,30	26	101°
Tridecanol-13-Säure-1 . .	78°	14	21°	142/10	13	0,9701	1,4746	61,69	61,59	—0,05	28	81°
Tetradecanol-14-Säure-1 .	91°	15	28°	165/15	23	0,961[3])	1,4710[3])	66,30	65,89	—0,18	30	107°
Pentadecanol-15-Säure-1.	85°	16	32°	176/15	38	0,952[3])	1,4708[3])	70,92	70,55	—0,15	32	88°
Hexadecanol-16-Säure-1 .	94°	17	35°	188/15	44	0,948[3])	1,4710[3])	75,54	75,08	—0,18	34	108°
Heptadecanol-17-Säure-1	88°	18	41°	194/15	60	0,940[3])	1,4708[3])	80,16	79,80	—0,13	36	97°
Octadecanol-18-Säure-1 .	98°	19	37°	143/0,25	49	0,9344	1,4681	84,77	84,09	—0,24	38	114°
Tricosanol-23-Säure-1 . .	92°	24	36°	175/0,2	34	0,9101	1,4677	107,91	107,3	—0,14	48	105°
Pentadecanol-14-Säure-1	67°	15	flüssig	109/0,12	13,5	0,9448	1,4685	70,92	70,60	—0,13	30	118°
Diäthylenglykol-(undecanol-11-Säure-1)-monoäther	53°	18	flüssig	125/0,11	70	1,019	1,4664	74,20	74,06	—0,05	36	55°
Trimethylenglykol-(undecanol-11-Säure-1)-monoäther	51°	16	15°	90/0,01	44	0,9888	1,4677	67,95	67,79	—0,06	32	60°

[1]) Nach den Daten im experimentellen Teil berechnet.

[2]) Dieses Dilacton hatten schon *Lycan* und *Adams* in den Händen gehabt. Sie gaben dafür den Smp. 95.5° an, Am. Soc. **51**, 3458 (1929).

[3]) Aus der Arbeit von *Ruzicka* und *Stoll* entnommen. Helv. **11**, 1161 (1928).

Tabelle 7a.

Ausgangs-Säuren	Dilactone							
Bezeichnung	Zahl d. Rgl.	Smp.	Sdp./ Druck	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D ber.	M_D gef.	$E\,\Sigma_D$
ε-Oxycapronsäure . .	14	112°	130/0,13	1,1068	1,4778	58,78	58,81[1])	+0,01
ζ-Oxyönanthsäure . .	16	41°	135/0,25	1,072	1,4702	67,85	66,79	—0,45
η-Oxycaprylsäure . .	18	93°	152/0,13	1,0436	1,4700	77,20	77,59[1])	+0,13
ϑ-Oxypelargonsäure .	20	57°	158/0,03	1,0179	1,4641	86,43	86,34	—0,03
ϰ-Oxycaprinsäure . .	22	97°	192/0,3	—	—	—	—	—

Ausgangs-Säuren	Trilactone					
Bezeichnung	Zahl d. Rgl.	Smp.	Sdp./ Druck	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\,\Sigma_D$
ε-Oxycapronsäure . .	21	fl.	205/0,2	1,052	—	—
ζ-Oxyönanthsäure . .	24	fl.	202/0,2	1,0535	1,4675	+0,13
η-Oxycaprylsäure . .	—	—	—	—	—	—
ϑ-Oxypelargonsäure .	30	20°	240/0,1	1,007	—	—
ϰ-Oxycaprinsäure . .	33	29°	270/0,3	0,9940	1,4700	—0,02

2. Die Bildungsleichtigkeit.

Sämtliche bis heute bestimmten Bildungsleichtigkeiten[2])[5])[6]) stützten sich auf die Ausbeuten, welche man unter gleichbleibenden Versuchsbedingungen erhalten konnte. Die bei der Darstellung herrschenden Konzentrationsverhältnisse wurden jedoch in keinem Fall berücksichtigt. Es handelt sich somit immer um relative Bildungstendenzen und nicht um vergleichbare Werte der Ringbildungsleichtigkeit in Abhängigkeit zur Gliederzahl. Wie aus der Tabelle 4 hervorgeht, müssen die aus den Ausbeuten gefolgerten Werte der Bildungsleichtigkeit um so mehr verwischt werden, je grösser die Verdünnung bei der Ringschliessung gewählt wird. Die von uns bei der Darstellung der hochgliedrigen Ketone mit Hilfe der Salzmethode gefundenen Ausbeutekurve[3]) gab daher ein viel getreueres Bild von der wahren Ringbildungsleichtigkeit als z. B. die von *K. Ziegler* in viel grösserer Verdünnung[4]) bestimmte Kurve[5]). Dies

[1]) bei über 100° bestimmt.

[2]) *Ruzicka, Pfeiffer, Schinz* und *Stoll*, Helv. **9**, 499 (1926).

[3]) *Stoll* und *Stoll-Comte*, Helv. **13**, 1197 (1930).

[4]) *K. Ziegler* (B. **67**, Abt. A. S. 139 (1934)), schliesst aus dem Umstand, dass wir unsere ersten Arbeiten über die Darstellung von hochgliedrigen Lactonen mit Hilfe des Verdünnungsprinzips erst kurz nach seiner ersten Publikation über hochgliedrige Ringe veröffentlicht haben, dass uns das genannte Prinzip vor seiner Veröffentlichung nicht „geläufig" gewesen sei.

Darauf möchten wir bemerken, dass uns sowohl die Arbeiten *Ruggli*'s als auch das Prinzip selbst schon lange geläufig waren, dass wir dagegen erst nach und nach den Weg fanden, um das Prinzip bei den Lactonen, wo der Weg nicht verbaut war, voll und ganz auszunützen. Es ist uns offenbar dabei nicht anders ergangen als *K. Ziegler* selbst, welcher mit vergeblicher Mühe die Lactone trotz Kenntnis des Verdünnungsprinzips mit Hilfe der erst später von *Carothers* veröffentlichten Umesterungsmethode darzustellen suchte (obiger Vortrag S. 144).

[5]) *Ziegler* und *Aurnhammer*, A. **513**, 43 (1934).

[6]) *Carothers* und *Spanagel*, Am. Soc. **57**, 932 (1935).

gilt in noch viel höherem Masse von der erst kürzlich von *Carothers*[1]) für die hochgliedrigen Poly-ester aufgestellten Kurve, bei der die Höhe der Ordinaten überhaupt nicht mehr zahlenmässig ausgedrückt werden und somit wohl teilweise in Anlehnung an die *Ziegler*sche Kurve gewählt worden sind.

Um daher zu vergleichbaren, von der Konzentration unabhängigen, Bildungsleichtigkeiten zu gelangen, haben wir uns der oben beschriebenen *C* bedient, d. h. der Konzentration, bei der die Geschwindigkeiten der monomolekularen und der bimolekularen Reaktion gleich gross sind. Wie man aus den in Fig. 7 and in Tabelle 6 eingezeichneten Werten ersehen kann, zeigt die so erhaltene Kurve eine grosse Ähnlichkeit mit der früher bei den hochgliedrigen Ketonen nach der Salzmethode erhaltenen Ausbeutekurve. Die zwei einzigen Unterschiede scheinen darin zu bestehen, dass die Differenz zwischen dem ersten und zweiten Maximum etwa 5 mal grösser ist und dass das Minimum bzw. Maximum um ein bis zwei Glieder nach den kleinen Ringen hin verschoben ist.

Aber genau wie bei den Ketonen fällt die Bildungsleichtigkeit von einem sehr hohen, beim 5-Ring liegenden Maximum auf ein beim 8- bis 9-Ring liegendes Minimum, um von da an langsam auf ein zweites, beim 18-Ring liegendes, aber mindestens 200 mal kleineres Maximum zu steigen.

Diese Kurve steht anscheinend im Widerspruch zu einer von *Carothers* gemachten Beobachtung, wonach sich die ε-Oxycapronsäure beim Erhitzen fast quantitativ in das monomere Lacton verwandeln soll[2]). Die von uns für den 7-Ring bestimmte *C* müsste darnach einen mehr als 1000mal grösseren Wert besitzen, als wir tatsächlich dafür gefunden haben. Wir haben daher den Versuch von *Carothers* wiederholt, können ihn aber nicht bestätigen. Wird reine ε-Oxycapronsäure vom Smp. 42—43° im Vak. von 0,4 mm destilliert, so gehen 62% der Säure über, welche aber höchstens 14% Lacton enthalten und noch zum grossen Teil krystallinisch erstarren. Der Rückstand ist aus Poly-estern gebildet. Verfährt man aber nach *Carothers* und erhitzt die Substanz zuerst bis zur vollständigen Wasserabspaltung während 1 Stunde auf 150—210°, so erhält man bei der nachfolgenden Hochvakuumdestillation überhaupt kein Lacton mehr, sondern höchstens geringe Mengen sublimierendes Dilacton und wenig Trilacton. Weitaus der grösste Teil ist polymerisiert worden. Wir haben den Versuch auch mit weniger reiner Säure gemacht, aber immer mit demselben Resultat. In Tabelle 6 haben wir zwei typische Versuche angeführt.

Nun ist allerdings *Carothers* von unreiner, schlecht definierter Säure ausgegangen, während wir unsere Versuche mit gut krystallisierter Säure ausgeführt haben. Das ändert jedoch nichts an der Tatsache, dass die von dem obigen Forscher wiederholt[3]) gemachte Behauptung, wonach das ε-Lacton als Hauptprodukt beim Erhitzen der ε-Oxycapronsäure entsteht, nicht richtig sein kann. Entweder handelt es sich um ein anderes Lacton, was infolge der richtigen Konstanten wenig wahrscheinlich ist, oder aber die Darstellung wurde unter anderen, nicht angegebenen Bedingungen ausgeführt. Vielleicht

[1]) *Carothers* und *Spanagel*, Am. Soc. **57**, 932 (1935).
[2]) *Van Natta, Hill* und *Carothers*, Am. Soc. **56**, 455 (1934).
[3]) *Spanagel* und *Carothers*, Am. Soc. **57**, 932 (1935).

waren auch Spuren von Depolymerisationskatalysatoren zugegen. Sicher ist, dass solche Umesterungsausbeuten für die Charakterisierung der Ringbildungsleichtigkeit wenig geeignet sind.

Tabelle 6.

g Säure	Sdp. $_{0,4\ mm}$	Destillat: Rückstand:	SZ	VZ
2,25	144—147°	1,4 g	364	425
		0,75 g	55	485
1,55	Erhitzt 1 h bei 150–210°			
	110—205°	0,2 g	—	—
		1,10 g	20,9	490,6
Verwendete ε-Oxycapronsäure			424,1	425,8

Auch die von *Ziegler* bei den Ketonen genau bestimmte und von *Carothers* bei den Anhydriden zweibasischer Säuren und den Poly-estern zuerst beobachtete ungleichmässige Zunahme der Ringbildungstendenz konnten wir bei den Lactonen mit Hilfe der *C* feststellen. Zwar sind die bei den Lactonen beobachteten Unter-

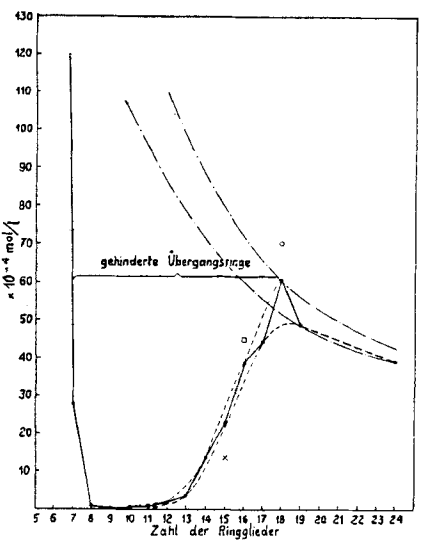


Fig. 7.

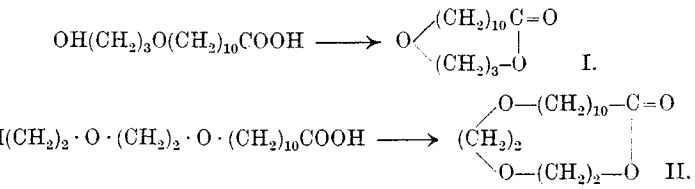
Cyclisationskonstanten (Ringbildungsleichtigkeit) der ω-Oxycarbonsäuren in siedender Benzollösung, Reaktionstemperatur 80,5°—81°.

—•—•— normale ω-Oxysäuren.
× 14-Methyl-tetradecanol-(14)-säure-(1).
⊙ Diäthylenglykol-[undecanol-(11)-säure-(1)]-monoäther.
□ Trimethylenglykol-[undecanol-(11)-säure-(1)]-monoäther.
——— hypothetische, ungehinderte Ringbildungsleichtigkeit.

schiede viel geringer als die lediglich bei den Ketonen genau bestimmten Unterschiede, was wohl zum Teil auf die verschiedene Bestimmungsart zurückzuführen ist. Denn beim Zulaufverfahren müssen die geringsten Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit zu erheblichen Konzentrationsänderungen führen, welche ihrerseits eine entsprechend grosse Verschiebung der Ausbeuten hervorbringen[1]).

Genau wie bei den Ketonen, Anhydriden und Poly-estern sind es bei den Lactonen die Ringe mit gerader Gliederzahl, bzw. mit ungerader Kohlenstoffzahl, welche die höhere Bildungsleichtigkeit besitzen. Das heterocyclisch gebundene Sauerstoffatom scheint daher die bei den carbocyclischen Ringen herrschende Ordnung nur wenig zu verwischen und übernimmt somit in bezug auf den Bau der Kette die Rolle eines Kohlenstoffatoms.

Zur Prüfung unserer Theorie vom Ringbildungsminimum haben wir die *C* von solchen Ringen bestimmt, bei denen eine oder zwei CH_2-Gruppen durch Sauerstoffatome ersetzt oder mit Methylgruppen beschwert waren. Solche Ringe sollten im Sinne unserer Theorie im ersten Fall eine grössere Drehleichtigkeit einzelner CH_2-Gruppen aufweisen. Denn durch das Einschieben der Sauerstoffatome gewinnen die „grossen" Wasserstoffatome Platz zum Aufsuchen ihrer für die Ringschliessung notwendigen Drehwinkel. Diese, sich unmittelbar aus unseren Modellen (l. c.) ergebenden Vorstellungen wurden von *Carothers*[2]) bereits diskutiert und finden im Folgenden ihre exp. Bestätigung[3]). Fügt man nämlich in die 14- bzw. 16-gliedrige Ketten ein (I) bzw. zwei (II) Sauerstoffatome ein, so wird die Ringbildungsleichtigkeit pro Sauerstoffatom um rund 10% erhöht. Ob dabei die Stellung des Sauerstoffatoms innerhalb der Kette eine Rolle spielt oder nicht, wurde nicht berücksichtigt.



Endständige Methylgruppen haben eine dem Sauerstoffatom entgegengesetzte Wirkung auf die Bildungsleichtigkeit. Beschwert man z. B. in der 15-gliedrigen Kette ein Kettenende mit einer Methylgruppe, so erfährt die Ringbildungsleichtigkeit eine etwa 40% betragende Erniedrigung. Dies ist ebenfalls leicht verständlich, wenn

[1]) Vgl. *Stoll, Rouvé* und *Stoll-Comte*, Helv. **17**, 1294 (1934).

[2]) *Hill* und *Carothers*, Am. Soc. **55**, 5050 (1933).

[3]) Diese geht auch aus einer von *K. Lüttringhaus* gemachten Mitteilung hervor, wonach 10-gliedrige Ringe, bei denen 4 Glieder wasserstofffrei sind, sehr leicht gebildet werden. Z. angew. Ch. **48**, 401 (1935).

man bedenkt, dass die α-ständige Methylgruppe in gewissen Rotationsstellungen der sie tragenden CH_2-Gruppe die Annäherung des anderen Kettenendes an die Oxygruppe verunmöglicht, was notwendigerweise zu einer starken Erniedrigung der intramolekularen Kollisionsfrequenz führen muss.

3. Der Geruch.

Der Geruch der niederen Lactone bis etwa zum 9-Ring ist wenig charakteristisch. Vom 10-Ring an wird der Geruch sehr stark. Das ω-Undecalacton riecht ähnlich wie Weintrester. Vom 14-Ring an tritt der Moschusgeruch auf, welcher beim Exaltolid sein Maximum erreicht und beim 18-Ring praktisch verschwunden ist. Methylgruppen haben wenig Einfluss auf den Geruch. Ätherartig gebundene Sauerstoffatome (ausser dem der Lactongruppe) schwächen den Geruch. Die Lactone und besonders das Exaltolid zeichnen sich durch eine besondere Geruchseigenschaft aus. In Verdünnungen, welche unterhalb 0,01% liegen, erteilen sie den Riechstoffkompositionen eine ungewöhnliche Abrundung. Diese, in der Sprache des Parfumeurs als „Diffusionswirkung" bekannte Eigenschaft kommt besonders in den Haut-Crèmes zu voller Entfaltung. Merkwürdigerweise wird diese Wirkung durch ein weiteres ätherartig gebundenes Sauerstoffatom aufgehoben.

Die 14- und 16-gliedrigen Dilactone besitzen einen sehr schwachen, leicht süsslichen Geruch[1]), die höheren Dilactone sind ganz geruchlos.

C. Zur Kenntnis des Ringbildungsminimums.

Wie wir früher bei den hochgliedrigen Kohlenwasserstoffringen gezeigt hatten[2]), fällt das Ringbildungsminimum mit der maximalen Verdichtung der Ringe zusammen. Wir hatten daraus geschlossen, dass die Wasserstoffatome eine intermolekulare distanzregelnde Funktion besitzen müssen, welche beim Ringschluss gewisser Kettenlängen infolge teilweisen Übergangs in eine intramolekulare Funktion zu einer Art sterischer Hinderung führt. Da die Kettenlänge in Verbindung mit den tetraedrisch gerichteten Kohlenstoffvalenzen einerseits die Grösse des Raumes innerhalb des Ringes eindeutig bestimmt, anderseits aber auch gleichzeitig die darin unterzubringende Zahl der Wasserstoffatome fixiert, so entsteht bei gewissen Ringen eine Kompression, welche sich in einer erhöhten Dichte bemerkbar macht.

---

[1]) Die isomeren hochgliedrigen cyclischen Di-ester sollen dagegen nach *Carothers* beim 17-Ring merkwürdigerweise einen typischen Moschusgeruch aufweisen. Am. Soc. **57**, 930 (1935).

[2]) *Stoll* und *Stoll-Comte*, Helv. **13**, 1194 (1930).

Bei den Lactonen wird durch das heterocyclisch gebundene Sauerstoffatom der Raum innerhalb des Ringes erweitert, so dass der Kompressionszustand grösstenteils verschwindet. Wie die Dichtekurve der mittleren Ringgrössen zeigt, tritt daher auch nur eine sehr kleine Dichteerhöhung ein (im Vergleich zum entsprechenden Trilacton). Trotzdem stellt man auch bei den Lactonen ein ausgesprochenes Ringbildungsminimum fest. Es geht daraus hervor, dass die regulär tetraëdrisch gerichteten Kohlenstoffvalenzen die Ringbildung auch erschweren können, ohne eine gleichzeitige Kompression im Innern der Ringe zu verursachen. *Carothers* hat bei den monomeren Anhydriden zweibasischer Carbonsäuren sowie bei den Polyestern analoge Beobachtungen gemacht[1]). Um dies zu erklären, hat er mit Hilfe unserer Modelle den Ringschluss verschieden grosser Ringe untersucht und gefunden, dass die 7- bis 9-gliedrigen Ringe infolge der grossen, störenden Wasserstoffkugeln nur schwer zu bilden sind, indem sich die CH_2-Gruppen nur nach vielen Drehungen in die richtige Lage bringen lassen. Diese am Modell gemachten Beobachtungen kann man wie folgt zusammenfassen und präzisieren:

Damit sich eine aliphatische Kette in einen Ring verwandeln kann, müssen sich ihre CH_2-Gruppen zunächst um ihre Verbindungsvalenzen als Achsen drehen[2]). Je nach der Anzahl der CH_2-Gruppen bzw. der Länge der Kette variieren diese Drehungen in ganz bestimmter Weise und bedingen dadurch eine gewisse Ringstellungswahrscheinlichkeit.

So müssen z. B. bei der 5-gliedrigen Kette nur 2 CH_2-Gruppen je eine Drehung um 180° ausführen, damit die Ringstellung zustande kommt. Bei der 7-gliedrigen Kette müssen schon mindestens drei bis vier und bei den noch höhergliedrigen Ketten noch viel mehr CH_2-Gruppen gedreht werden. Während aber die Anzahl der zu drehenden CH_2-Gruppen mit der Anzahl der Kettenglieder wächst, so nimmt umgekehrt die Grösse der einzelnen Drehungen gleichzeitig ab. So kann man z. B. am Modell des 20-Ringes zeigen, dass es genügt, sämtliche CH_2-Gruppen leicht (ca. 18°) gegeneinander zu verdrehen, um die zickzackförmige Kohlenwasserstoffkette unter nur leichter Verzerrung der Zickzacklinie in die Ringstellung zu bringen. Da mit zunehmender Zahl der Drehmöglichkeiten die Wahrscheinlichkeit der Ringstellung sinkt[3]), so nimmt die Ringbildungsleichtigkeit von den kleinen zu den grossen ständig ab[4]). (Strich-Punkt-Kurve in Fig. 7.)

---

[1]) *Hill* und *Carothers*, Am. Soc. **57**, 925 (1935); **55**, 5049 (1933).

[2]) Bezügl. des dafür benötigten Energieaufwandes vgl. den Schluss des Abschnitts „Die Cyclisationskonstante hochgl. Ringe".

[3]) *Carothers, van Natta*, Am. Soc. **52**, 321 (1930); *Mohr*, J. pr. [2] **98**, 348 (1918).

[4]) Dies schliesst das Vorhandensein eines dritten Nebenmaximums aus.

Nun ist aber ausser der Drehmöglichkeit auch noch die Drehleichtigkeit eine Funktion der Kettenlänge. Solange sich die CH_2-Gruppen einer in Ringstellung befindlichen Kette in eine Ebene legen können, solange besitzen sie ungehinderte freie Drehbarkeit[1]). Sobald dies jedoch nicht mehr der Fall ist, so gibt es gewisse Stellungen, wo die Kettenenden gegeneinander anstossen, d. h. die CH_2-Gruppen büssen teilweise ihre freie Drehbarkeit ein. Ist dieses Übereinandergreifen der Enden nicht zu gross, so können die funktionellen Gruppen dennoch durch mehr oder weniger grosse Verbiegungen der Kette auf atomaren Abstand genähert werden (8- und 7-Ring). Die Ringbildungsleichtigkeit erleidet dadurch aber bereits schon eine starke Einbusse.

Bei den nächst höheren Ringen (9, 10) können die Enden der Ausgangsketten bereits schon so stark übereinandergreifen, dass die CH_2-Gruppen bei ihren immer noch relativ grossen Drehungen ganz bestimmte und zudem stark voneinander abweichende Drehwinkel zueinander aufsuchen müssen, um die Molekel in Ringstellung zu bringen. Es muss also als ein grosser Zufall betrachtet werden, wenn einmal alle CH_2-Gruppen sich gleichzeitig um den richtigen Winkel gedreht haben. Da ausserdem die Molekel durch die sich gegenseitig abstossenden Wasserstoffatome an dieser Arbeit gehindert wird, so ist es klar, dass die Wahrscheinlichkeit der Ringstellung bei den 9-, 10- und 11-gliedrigen Ketten äusserst klein sein muss[2]). In dem Masse, wie die Zahl der Kettenglieder zunimmt, sinkt die Grösse der für die Ringstellung benötigten Drehwinkel. Dies hat weiter zur Folge, dass die zwischen den einzelnen Drehwinkeln herrschenden Differenzen kleiner werden, d. h. sie gleichen sich immer mehr aus. Der Ringschluss gestaltet sich dadurch immer einfacher, indem sich schliesslich die Kette gewissermassen direkt in der Zickzackform unter nur leichter Verzerrung in die Ringstellung begeben kann. Dadurch wird auch der störende Einfluss der Wasserstoffatome beseitigt. Indirekt üben diese sogar einen begünstigenden Einfluss auf die Ringbildungsleichtigkeit aus; indem sie nämlich die Molekel an zu grossen Verdrehungen hindern, erleichtern sie die Bildung kleiner Drehwinkel. Dieser Punkt fällt zusammen mit dem zweiten Ringbildungsmaximum. Von hier ab nimmt die Ringbildungsleichtigkeit infolge ständiger Zunahme der Drehmöglichkeiten kontinuierlich ab. Da bei den höheren Ringen die Drehmöglichkeiten für jedes weitere Glied prozentual immer

[1]) Dies ist der Fall bis und mit den 5-gliedrigen Ketten. Durch verschiedene Drehgeschwindigkeit zweier CH_2-Gruppen kommt zwangsläufig die Ringstellung zustande, d. h. die Wahrscheinlichkeit, dass sich 5-gliedr. Ketten in Ringstellung befinden ist sehr gross.

[2]) Was sich in einer hohen internen Dreh-Aktivierungsenergie bemerkbar machen müsste.

weniger zunehmen, so nimmt auch die Ringbildungsleichtigkeit immer weniger rasch ab[1]). Dies erklärt, warum man eigentlich noch so leicht Ringe mit sehr hoher (48) Gliederzahl erhalten kann (Dilactone 23).

Nach unseren Anschauungen ist das Ringbildungsminimum durch folgende Umstände bedingt:

1. durch die Notwendigkeit, dass die regulär-tetraëdrisch verbundenen CH_2-Gruppen beim Übergang in die Ringstellung grosse und in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehende Drehwinkel aufsuchen müssen;

2. durch eine verminderte Drehfreiheit der CH_2-Gruppen, hervorgebracht durch die abstossende Wirkung der Wasserstoffatome, welche die CH_2-Gruppen bei starken Drehungen am Aufsuchen gewisser Winkel hindern.

Einen direkten Anhaltspunkt für die Realität dieser Drehwinkel bildet die ungleichmässige Zunahme der Ringbildungsleichtigkeit nach dem Ringbildungsminimum.

Bei den carbocyclischen Ringen mit gerader Gliederzahl kann man sich den Ring als eine gleichmässig verdrehte, endlose Zickzacklinie vorstellen, während bei ungerader Gliederzahl die Zickzacklinie durch eine Unregelmässigkeit unterbrochen ist. Im ersten Fall können daher die Drehwinkel gleichmässiger sein als im zweiten Fall, wo mindestens zwei CH_2-Gruppen stark abweichende Drehwinkel[2]) aufsuchen müssen. Es ist daher verständlich, dass die geraden Ringe leichter gebildet werden als die ungeraden. Bei den Lactonen sind es ebenfalls die Ringe mit ungerader Kohlenstoffzahl, d. h. gerader Gliederzahl, welche sich am leichtesten bilden. Das heterocyclisch gebundene Sauerstoffatom scheint somit trotz seines geringen Atomvolumens und seiner nicht tetraëdrisch gerichteten Valenzen nur wenig Einfluss auf diese Verhältnisse zu haben.

Experimenteller Teil.

A. Die Ausgangssäuren.

Die für die vorliegende Arbeit benötigten Oxysäuren wurden nach verschiedenen bekannten Verfahren[3]) gewonnen. Die Versuchsanordnung war bis auf kleine Verbesserungen identisch mit der früher von *Stoll, Rouvé* und *Stoll-Comte* angegebenen.

---

[1]) Vgl. die Strich-Punkt-Kurve in Fig. 7.

[2]) Die Drehwinkel sind nicht zu verwechseln mit den Tetraederwinkeln der Kohlenstoffvalenzen.

[3]) Eine Zusammenstellung der Literaturnachweise und Darstellungsmethoden der η-Oxycaprylsäure und aller höheren ω-Oxycarbonsäuren findet sich bei *Chuit* und *Hausser*, Helv. **12**, 463 (1929).

B. Die Lactonisierung.

a) Lactonisierung der γ-Oxybuttersäure:

6,7854 g Oxysäure: SZ = 479, EZ = 9. Ber. SZ = 538, somit 89-proz.
c_0 = 0,0058 mol/l = 6,04 g 100-proz. Oxysäure in 10 Liter Benzol (15°)
0,0058 g Benzolsulfonsäure (BS.) in 50 cm³ Benzol (wasserfrei).

sec × 10^{-3}.	blind	Oxys.	0.6	2,1	10,8	14,4	BS	0,18	0,54	7,2
cm³ 0,1-n. KOH	0,18	—	1,78	2,9	1,50	1,38	—	0,20	0,20	0,19
Umsatz in % Oxysäure			39	25	50	53		99	99	100

Während der ersten 15 Minuten enthielt das Lösungsgefäss noch geringe Mengen ungelöster Oxysäure, welche als Öltröpfchen am Boden lagen. Vor dem Zusatz der BS. hatten sich mindestens 1,3 cm³ Wasser abgeschieden, nach dem Zusatz noch 0,6 cm³. Theoretisch hätten sich 1,05 g abscheiden müssen. Dazu kommen noch 0,7 g Wasser, welche als Feuchtigkeit in der Ausgangssäure enthalten waren und somit in der ersten Hälfte der Reaktion abgeschieden wurden. Wie man sieht, stimmt das gut mit den gefundenen Werten überein.

Für die Titrationen wurden 0,256 g Säure entfernt. In der Lösung blieben somit noch 5,8 g, was 4,8 g Lacton entsprechen müsste. Durch Waschen mit sehr wenig Wasser konnten 0,043 g BS. (= 80% der angewandten Menge) entfernt werden. In der Sodalösung konnten höchstens 0,1% der Oxysäure vorhanden sein. Waschwasser und Carbonatlösung wurden mit Äther extrahiert. Durch mehrmaliges sehr sorgfältiges Fraktionieren konnte aus der 10 Liter betragenden, neutralen benzolischen Lösung und aus den Ätherauszügen 4,5 g in Äther leicht lösliche Neutralteile gewonnen werden. Diese gaben beim Destillieren unter 10 mm Druck 4,3 g zwischen 79 und 80° siedendes Lacton und 0,2 g Rückstände.

$$Y \geqq \frac{4,3}{0,2} \geqq 21,5 \quad C^{81°}_{\text{Benzol}} \geqq 0,5 \text{ mol/l}$$

Da es sich hier um extreme Werte handelt, so kann man für die C nur einen Mindestwert angeben. In Wirklichkeit wird die Konstante ein Vielfaches davon sein.

b) Lactonisierung der ε-Oxycapronsäure.

Vorversuch: 0,005 Mol/l Oxysäure = 6,61 g Säure in 10 Liter Benzol.
6,20 g BS wasserfrei in 100 cm³ Benzol.

sec	blind	Oxysäure	300[1])	BS[1])	120	365	3600
cm³ 0,1-n. KOH . . .	0.11	2,19	2,19	3,93	2,18	2,15	1,89
Umsatz in % Oxysäure .	—	0	0	—	79	80,5	93
$k_1 \times 0{,}434 \times 10^5$	—	—	—	—	564	193	32

[1]) Die Zahlen nach den Worten Oxysäure und BS. bedeuten die Anzahl Sekunden, welche seit dem Zusatz der Oxysäure bzw. BS. verstrichen sind.

Bei dieser Säure ist die Reaktionsgeschwindigkeit so gross, dass sie bei Zusatz der gebräuchlichen Katalysatormenge nicht mehr messbar ist. Im Hauptversuch hatten wir daher zuerst eine etwas mehr als hundertfach kleinere Menge zugesetzt (0,0465 g in 100 cm³). Dabei ergab sich aber eine nur ganz unbedeutende Säureabnahme. Wir setzten daher nochmals die doppelte Menge zu. Die Reaktion verlief nunmehr mit der gewohnten Geschwindigkeit.

Hauptversuch:

13,188 g Oxysäure vom Smp. 43°; SZ = 424.1, Ber. 424, somit 100-proz.
c_0 = 0,01 mol/l; 10 Liter Benzol (15°); Reaktionstemp. 81°

BS: 0,042 g (wasserfrei) in 100 cm³ Benzol ergab eine Säureabnahme von 1.5% entsprechend 0,07 cm³ 0,1-n. KOH pro 50 cm³ Lösung

BS: 0,146 g (wasserfrei) in 100 cm³ Benzol.

sec^{-3} . . .	blind	Oxys.	BS	0,12	0,99	1,80	2,70	3,60	5.40	10.8
cm³ 0,1-n. KOH	0,11	4,50	4,54	4,16	3,25	2,60	2,01	1,58	1,08	0,55
$k_1 \times 0{,}434 \times 10^5$	—	—	—	32,1	15,2	14,0	13,9	13,4	12,5	9,8
Umsatz in % Oxysäure			—	8	29	44	58	67	79	91

Die Katalysatormenge des Vorversuchs verhält sich zu der des Hauptversuchs wie 42,5:1. Die entsprechenden monomolekular berechneten Geschwindigkeitskonstanten verhalten sich wie 45 : 1. Um daher die einer Katalysatormenge von 6,20 g entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten zu erhalten, haben wir die Konstanten des Hauptversuchs mit 45 multipliziert und sind so zu den folgenden, in Tabelle 4 benutzten Werten gelangt:

$k_1 \times 0{,}434 \times 10^3$.	14,40	6,85	6,30	6,35	6,05	5,64	4.42
Umsatz in % . .	8	29	44	58	67	79	91

Aufarbeitung: Zu Titrationszwecken waren 0,873 g Säure verbraucht worden. In den sauren Waschwässern konnten durch Titration 0,1665 g Oxysäure identifiziert werden (neben der auf Methylorange reagierenden Benzolsulfonsäure). Davon konnten 0,1 g mit Äther extrahiert werden. Die Säurezahl und Verseifungszahl wiesen auf eine monomolekulare Säure hin. SZ = 424; VZ = 478. Ber. SZ und VZ = 424. Aus den carbonathaltigen Wässern wurden durch Ansäuern und Extrahieren mit Äther 2,493 g Säure erhalten. Löslichkeit sowie Säurezahl und Verseifungszahl wiesen auf eine trimolekulare Säure hin. SZ = 148,5, VZ = 454. Für eine trimolekulare Säure Ber. SZ = 155.5, VZ = 466,5.

Die neutralen Teile wogen 7,6 g. Durch zweimaliges sorgfältiges Fraktionieren der benzolischen Lösung konnten noch 0,6 g monomeres Lacton gewonnen werden. Totales Gewicht der neutralen Teile = 8,2 g. Die bei den höheren Lactonen so gute Resultate liefernde Trennung der Dilactone von den Mono- bzw. Trilactonen mittelst Pentan ist hier nicht brauchbar, denn der Löslichkeitsunterschied zwischen beiden Körperklassen ist zu klein geworden. Man ist daher auf eine fraktionnierte Destillation angewiesen. Durch wiederholtes Destillieren gelang es schliesslich, 3,8 g einer unter 9 mm Druck bei 98—100° übergehenden Fraktion abzutrennen.

$C_6H_{10}O_2$ Ber. C 63,3 H 8.8% VZ 491
Gef. „ 62,9 „ 8,99% „ 483

$d_4^{20} = 1{,}0693$; $n_D^{21,7} = 1{,}4611$; M_D Ber. für $C_6H_{10}O_2$ 29,36; Gef. 29,29; $E\,\Sigma_D = -0{,}06$

Die aus den Verseifungslaugen regenerierte Oxysäure schmolz bei 40—41° und gab mit der Ausgangssäure keine Depression.

Durch weitere Destillation der oben abgefallenen Rückstände gelang es, 0,6 g einer unter 0.03 mm Druck bei 120—130° übergehenden Fraktion abzutrennen. Durch erneute Destillation und Krystallisation aus Äther konnten schliesslich 0,05 g des reinen Dilactons vom Smp. 111—111,5° erhalten werden. Es bildet grosse durchsichtige Krystalle. Im Hochvakuum sublimiert es langsam bei 100°.

$C_{12}H_{20}O_4$[1]) Ber. C 63,3 H 8,8%
Gef. „ 63,45 „ 8,85%

$d_4^{119} = 1{,}0268$; $n_D^{120} = 1{,}4418$; $n_D^{131} = 1{,}4379$;

M_D Ber. für $C_{12}H_{20}O_4$ 58,78; Gef. 58,81; $E\Sigma_D = +0{,}01$

Die nunmehr 3,6 g betragenden Rückstände wurden weiter destilliert. Bei 0,3 mm Druck konnte unter sehr leichter Zersetzung ein weiteres Produkt bei 190—205° abdestilliert werden: in Pentan sehr leicht lösliches, etwas gelbliches Öl, erstarrte nicht im Eis-Kochsalzgemisch. Analyse des rohen Produktes:

Gef. C 61,3 H 9,4%; VZ 425; $d_4^{20} = 1{,}052$

Total wurden erhalten: 3,8 g monomeres Lacton; 0,1 g Dilacton; 0,5 g Trilacton; 3,6 g polymere Zwischenfraktionen und Rückstände; 2,49 g polymere Säuren, d. h. 6,7 g polymere Substanzen.

Der Anteil des monomeren Lactons, welcher während der Reaktion umgeestert worden war, wurde wie folgt geschätzt:

Wir nahmen an: 1. dass die Umesterung in der ersten Hälfte der Reaktion linear fortschreitet, da die entstehenden polymeren Substanzen ebenfalls mit dem Monolacton reagieren können und somit nur sehr langsam eine Konzentrationsänderung eintritt.

2. dass die Bildungsgeschwindigkeit des monomeren Lactons der titrimetrisch bestimmten Säureabnahme umgekehrt proportional ist.

Mit Hilfe der Umesterungsgeschwindigkeit von 8,5% pro Stunde (unter identischen Reaktionsbedingungen) kann man nun für je 0,1 g Lacton diejenige Lactonmenge bestimmen, welche vom mittleren Zeitpunkt seiner Bildung bis zum Reaktionsschluss umgeestert wurde. Durch Summierung dieser Mengen erhält man die totale, durch Umesterung verbrauchte Lactonmenge. Sie betrug im vorliegenden Fall 0,7 g, d. h. man musste der experimentell gefundenen Lactonmenge 0,7 g zuzählen und von den polymeren Produkten ebensoviel abzählen, um zum richtigen, d. h. durch sekundäre Reaktionen unbeeinflussten, Cyclisationsgrad Y zu gelangen.

$$Y = \frac{4{,}5}{6{,}0} = 0{,}75 \qquad C_{\text{Benzol}}^{81°} = 0{,}00284 \text{ mol/l}$$

c) Lactonisierung der ζ-Oxyönanthsäure:

2,7 g rohe Säure: $c_0 = 0{,}009$ mol/l; 2 Liter Benzol; 0,5 g BS.; Temp. 80,5°; Reaktionsdauer 4,5 Stunden; Aufarbeitung wie unter b). 0,3 g H_2O

0,3 g polymere Säuren; 0,1 g in leichtem Petroläther Unlösliches; 2,05 g in leichtem Petroläther vollständig Lösliches.

Die petrolätherlöslichen, neutralen Teile wurden destilliert:

Sdp. $_{0,45\text{ mm}}$ 1. 97—117° 0,1 g
2. 117—134° 0,75 g, erstarrt zu schönen, grossen Krystallen
3. 180—215° 0,9 g
R 0,15 g.

Die Fraktion 1. musste das monomere Lacton enthalten. Aber trotz zweier weiterer sehr sorgfältiger Destillationen konnte das Lacton nicht rein abgetrennt werden.

[1]) *Van Natta, Hill* und *Carothers* haben den Schmelzpunkt und die Analysen des Dilactons bereits beschrieben, Am. Soc. **56**, 455 (1934).

Wohl konnte man den Geruch sehr deutlich feststellen. Es dürften jedenfalls kaum mehr als 0,1 bis 0,2 g Lacton zugegen gewesen sein.

Die Krystalle der Fraktion 2. wurde abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Schmelzpunkt sehr scharf bei 40—41°. Die Analyse stimmte gut auf das Dilacton.

$C_{14}H_{24}O_4$ Ber. C 65.6 H 9,4 % VZ 437.2 Mol.-Gew. 256
Gef. „ 65.79; 65.74 „ 9,54; 9,52% „ 436.3 „ 250

$d_4^{25} = 1{,}068$; $n_D^{24,5} = 1{,}4690$; M_D Ber. für $C_{14}H_{24}O_4$ 67.95; Gef. 66.79; $E\Sigma_D = -0{,}45$

Die Fraktion 3. musste das Trilacton enthalten. Sie wurde noch zweimal fraktioniert.

Sdp.$_{0,3\ mm}$ 202—205°; zähes, klares, farbloses Öl.

$C_{21}H_{38}O_6$ Ber. C 65.6 H 9,4% VZ 437.2 Mol.-Gew. 384
Gef. „ 65.3 „ 9,5% „ 423.6 „ 326; 313?

$d_4^{22,4} = 1{,}051$; $n_D^{25,5} = 1{,}4671$; M_D Ber. für $C_{21}H_{36}O_6$ 101,0; Gef. 101,5; $E\Sigma_D = 0{,}13$

Aus den Verseifungslaugen sowohl des Di- als auch des Trilactons erhielten wir die krystallisierte Ausgangssäure zurück. Smp. 36—37°. Sinterungspunkt jedoch schon bei 30°.

Ein exakter Wert für die Cyclisationskonstante konnte bei diesem Versuch nicht erhalten werden. Sicher liegt dieser aber unter $C = 0{,}5 \times 10^{-4}$ mol/l.

d) Lactonisierung der η-Oxycaprylsäure:

Smp. 62°; SZ = 348,9; Ber. 350; BS. 6,20 (wasserfrei); Temp. 81°
$c_0 = 0{,}005$ mol/l = 7,988 g Oxysäure in 10 Liter (15°) Benzol.

sec $\times 10^{-3}$ . .	blind	Oxys.	BS.	0,18	0,90	1,81	3,60	7,20	14,4	28,8	90.0
0,1-n. KOH. .	0,11	2,31	—	3,88	3,76	3,62	3,37	2,93	2,46	2,14	1,89
$k_1 \times 0{,}434 \times 10^5$	—	—	—	4,7	4,4	3,74	3,70	3,73	3,37	2,52	1,30
Umsatz in % Oxysäure . .			0	3	8,5	14	26	46	67	81	97

Wasserabscheidung 0,9 g

Mittelwert für $k_1 = 8{,}6 \times 10^{-5}$.

Aufarbeitung: In den Waschwässern wurde durch Titration mit Methylorange als Indikator 98% der angewandten BS. bestimmt. Mit Phenolphtalein konnten daneben noch 0,23 g unverbrauchte Oxysäure bestimmt werden. Aus den carbonathaltigen Waschwässern konnten durch Ansäuern und Extrahieren mit Äther 0,2 g Säure isoliert werden, SZ = 285, VZ = 311. Aus den Verseifungslaugen wurde eine Säure vom Smp. 57—59° erhalten. Es handelte sich also auch hier um teilweise polymerisierte Ausgangssäure.

Für die 15 Titrationen wurden 0,6 g Substanz verbraucht. Es sollten somit als neutrale Teile noch 6.59 g verbleiben. Gefunden wurden 6,50 g.

Pentanlösliches: 1.3 g; Monomeres Lacton 0,0646 g = 0.98%
Rückstand (Trilacton) 1,35 g = 20%

Das Lacton konnte nicht analysenrein gewonnen werden. Seine Dichte war deshalb auch zu tief: $d_4^{21} = 0.9868$.

Pentanunlösliches (bei −10°): Dilacton 5,1 g = 77%; Smp. 91,5—93°
Sdp.$_{0,3\ mm}$ 150—152°; aus Petroläther krystallisiert: Smp. 92,5—93,5°.

$C_{16}H_{28}O_4$ Ber. C 67.6 H 9,8%
Gef. „ 67,5 „ 10,09%

$d_4^{108,7} = 0{,}9737$; $n_D^{108,7} = 1{,}4444$; M_D Ber. für $C_{16}H_{28}O_4$ 77,20; Gef. 77,59

$$Y = \frac{0.0646}{6.3} = 0{,}102; \quad C_{Benzol}^{81°} = 0{,}08 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

e) Lactonisierung der ϑ-Oxypelargonsäure:

Smp. 50—51°; c_0 = 0,005 mol/l = 8,7 g Oxysäure in 10 Liter Benzol 6,20 g BS. (wasserfrei); Temperatur 80,8°.

sec × 10^{-3} . .	blind	Oxys.	BS.	0,24	0,90	1,80	3,60	7,20	14,7	31,7
0,1-n. KOH .	0,10	2,30	4,04	3,83	3,72	3,64	3,34	2,97	2,49	2,00
k_1 × 0,434 × 10^5	—	—	—	9,29	5,15	3,56	3,85	3,42	3,19	2,94
k_2 × 10^5 . . .	—	—	—	2,5	1,4	1,0	1,22	1,23	1,54	1,63
Umsatz in % Oxysäure . .			0	9,1	13,8	17	30	51	67	89

Wasserabscheidung 0,7 g

Mittelwert $k_1 = 8{,}2 \times 10^{-5}$.

Wie die k_2-Werte zeigen, erhält man bei bimolekularer Berechnung der Reaktionskonstanten einen grösseren Gang als bei monomolekularer Berechnung.

Aufarbeitung: Saure Teile 0,33 g = 4%; SZ = 164; VZ = 359; für dimolekulare Säure Ber. SZ = 170; VZ = 340; Schmelzpunkt der aus den Verseifungslaugen isolierten Säure 47—50°.

Pentanlösliches (−15°): 1,6 g; Monomeres Lacton: 0,0858 g = 1,2%
Rückstand: (Trilacton) 1,55 g = 21,9%

Lacton: Sdp.$_{5\,mm}$ 71—78° (Mikro-dest. Temp. im Ölbad gemessen)
Smp. 24—26,5°. Leichtlöslich in allen organischen Lösungsmitteln.

$C_9H_{16}O_2$ Ber. C 69,2 H 10,2%
Gef. „ 69,06 „ 10,2%

$d_4^{20} = 1{,}013$; $n_D^{21,9} = 1{,}4691$; M_D Ber. für $C_9H_{16}O_2$ 43,21; Gef. 42,90; $E\Sigma_D = -0{,}20$

Trilacton: 1.55 g Rückstand wurden destilliert.

Sdp.$_{0,1\,mm}$ 1. bis 160° Spur Dilacton
2. 160—220° 0,3 g
3. (220)—**240°** 0,5 g Trilacton Smp. = 20°

$d_4^{20} = 1{,}007$ $C_{27}H_{48}O_2$ Ber. C 69,2 H 10,2% VZ 359
Gef. „ 69,24 „ 10,4% „ 352

Die aus den Verseifungslaugen regenerierte Säure schmolz bei 48—50° und gab mit der Ausgangssäure keine Depression.

Pentanunlösliches (−15°): Ist in der Wärme löslich in Pentan.

Dilacton: 5,4 g, 80%. Aus Petroläther krystallisiert.
Smp. 56—57° (3,8 g); Sdp.$_{0,03\,mm}$ 155—158°.

$C_{18}H_{32}O_4$ Ber. C 69,2 H 10,2% VZ 359
Gef. „ 69,18 „ 10,41% „ 359

$d_4^{79} = 0{,}9685$; $d_4^{63} = 0{,}9819$; $d_4^{20} = 1{,}0171$; $n_D^{61,8} = 1{,}4563$;

M_D Ber. für $C_{18}H_{32}O_4$ 86,43; Gef. 86,34; $E\Sigma_D = -0{,}03$

Aus den Verseifungslaugen wurde die Ausgangssäure vom Smp. 50—52° regeneriert.

Cyclisationsgrad $Y = \frac{0{,}086}{7{,}28} = 0{,}0118$; $C_{Benzol}^{80,8°} = 0{,}1 \times 10^{-4}$ mol/l

f) Lactonisierung der $\varkappa$-Oxycaprinsäure:

Smp. 76—77°; c_0 = 0,01 mol/l = 18,8 g in 10 Liter (15°) Benzol.
BS. = 2 g; Dauer 90 Stunden; Temperatur 80,5°; Wasserbildung 1,5 g.
Saure Teile: 2,0 g (Gemisch von mono- und polymeren Säuren).
Neutrale Teile: 15,15 g.

Pentanlösliches (-10^0): 3,6 g; monomeres Lacton: 0,25 g 1,4%
Rückstand: (Trilacton) 3,34 g 19,6%.

Lacton: Sdp.$_{0,3\ mm}$ 67—75°; Smp. 4—5°, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

$C_{10}H_{18}O_2$ Ber. C 70,6 H 10,6%
Gef. „ 70,97 „ 10,75%

$d_4^{15} = 1{,}001$; $n_D^{23} = 1{,}4675$; M_D Ber. für $C_{10}H_{18}O_2$ 47,83; Gef. 47,24; $E\Sigma_D = -0{,}35$.

Trilacton: Der obige Rückstand wurde nochmals destilliert.

Sdp.$_{0,3\ mm}$ 1. 75—130° 0,10 g
2. 130—267° 0,9 g
3. 267—270° 1,1 g
R 1,24 g

Bei Fraktion 2 ging bei 180° wenig im Kühlrohr erstarrendes Dilacton über. Die Hauptmenge sott jedoch über 255°.

Fraktion 3 ist in Pentan in jedem Verhältnis löslich. In Eis erstarrt sie zu feinen Nädelchen, die erst bei 28—29° schmelzen. Bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt das Produkt erst nach Tagen.

$C_{30}H_{54}O_6$ Ber. C 70,6 H 10,6% VZ 329
Gef. „ 70,79 „ 10,76% „ 318,4

$d_4^{18} = 0{,}9942$; $n_D^{18,5} = 1{,}4711$; M_D Ber. für $C_{30}H_{54}O_6$ 143,50; Gef. 143,37; $E\Sigma_D = -0{,}02$.

Ausbeute ca. 2 g = 12%.

Pentanunlösliches: 11,5 g Dilacton, Smp. 90—95°. Aus viel leichtem Petroläther umkrystallisiert. Smp. 96—97°, Sdp.$_{0,3\ mm}$ 190—192°. Ausbeute: 68% der Theorie.

$C_{20}H_{36}O_4$ Ber. C 70,6 H 10,6% VZ 329,4
Gef. „ 70,47 „ 10,74% „ 329,3

Aus den Verseifungslaugen sowohl des Trilactons als auch des Dilactons gewinnt man quantitativ die bei 75—76° schmelzende Ausgangssäure zurück.

Cyclisationsgrad $Y = \frac{0{,}25}{14{,}85} = 0{,}0169$; $C_{Benzol}^{80,5^0} = 0{,}28 \times 10^{-4}$ mol/l

g) Lactonisierung der Undecanol-11-säure-1:

Smp. 67—67,5°; SZ = 277,5; Ber. für $C_{11}H_{22}O_3$ 277. Wurde noch nach der ersten Methode bearbeitet (vgl. Helv. **17**, 1301 (1934)).

$c_0 = 0{,}005$ mol/l = 10,10 g Oxysäure in 10 Liter Benzol; BS. 6,2 g; $T = 81°$.

sec $\times 10^{-3}$ . . .	blind	BS.	Oxys.	0,54	1,80	3,60	7,20	14,4	18,0	28,8
0,1-n. KOH . . g	0,10	1,81	4,11	3,99	3,91	3,66	3,20	3,62	2,47	2,24
$k_1 \times 0{,}434 \times 10^5$	—	—	—	4,14	1,95	2,67	3,08	3,16	3,03	2,52
$k_2 \times 10^6$	—	—	—	9,7	4,7	6,75	9,30	12,8	13,9	19,0
Umsatz in % Oxysäure . . .			0	5	8	19	40	65	81	91

Mittelwert $k_1 = 6{,}4 \times 10^{-5}$

k_1 = monomolekular berechnete Konstante; k_2 = bimolekular berechnete Konstante.

Saure Teile: 0,2 g SZ = 189; VZ = 313. Dimere Säure: Ber. SZ = 145; VZ = 290. Scheint wieder ein Gemisch von dimerer und wenig monomerer Säure zu sein. Aus den Verseifungslaugen wurde die bei 66—67° schmelzende Ausgangssäure erhalten.

Neutrale Teile: 8,65 g (für die Titrationsproben wurden 0,7 g Säure verbraucht).

Pentanlösliches: 2,7 g dickes Öl. Lacton: 0,95 g = 11%. Rückstand (Trilacton): 1,75 g = 20%.

Lacton: Sdp.$_{0,04\ mm}$ 58—60°; Smp. <0° $C_{11}H_{20}O_2$ Ber. C 71,7 H 10,9%
Gef. „ 71,68 „ 10,95%

$d_4^{16} = 0{,}9928$; $n_D^{16} = 1{,}4727$; M_D Ber. für $C_{11}H_{20}O_2$ 52.45; Gef. 51,96; $E\Sigma_D = -0{,}27$.

(Trilacton): Es wurde versucht, den obigen Rückstand in gutem Vakuum zu destillieren. Dabei trat jedoch eine Zersetzung ein, so dass man keine einheitliche Fraktion isolieren konnte. Durch Verseifung der Rückstände erhält man fast quantitativ die Ausgangssäure mit dem Schmelzpunkt 67° zurück. VZ = 289—303. Ber. 305.

Pentanunlösliches: 5,95 g Dilacton, 69%; Smp. 70,5—72°. Krystallisiert aus viel Petroläther: Smp. 71,5—72° (4,1 g).

Mol.-Gew. nach *Pirsch* für $C_{22}H_{40}O_4$; Ber. 368 Gef. 355[1]).

Cyclisationsgrad $Y = \frac{0{,}95}{7{,}7} = 0{,}123$; Cyclisationskonst.[2]) $C^{81°}_{Benzol} = 1{,}4 \times 10^{-4}$ mol/l

h) Lactonisierung der Dodecanol-12-säure-1:

Smp. 83—83,5; SZ = 260; Ber. für $C_{12}H_{24}O_3$ 260; BS.: 6.2; T: 81°
$c_0 = 0{,}005$ mol/l = 10,8 g Säure in 10 Liter Benzol. Dauer 24 h.
Abgespaltene Wassermenge 0,7 g.

Saure Teile: 0,6 g, SZ 220,8, VZ 317,2. Gemisch von mono- und polymeren Oxysäuren wird bei der Berechnung des Cyclisationsgrades berücksichtigt.

Neutrale Teile: 9,2 g.

Pentanlösliches: 2,8 g; Lacton 1,5 g; 16% der Theorie
Rückstand: 1,1 g; 12% (Trilacton).

Lacton: Sdp.$_{0,25\ mm}$ 88—90°; Smp. 0°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.
$C_{12}H_{22}O_2$ Ber. C 72,7 H 11,1%
Gef. „ 72,5 „ 11,28%

$d_4^{24,6} = 0{,}9743$; $n_D^{25} = 1{,}4697$; M_D Ber. für $C_{12}H_{22}O_2$ 57,07; Gef. 56,67; $E\Sigma_D = -0{,}30$

Dilacton: 6,4 g, 70% der Theorie. Smp. 95—98°. Aus hochsiedendem Petroläther umkrystallisiert, Smp. 100—101°.

$C_{24}H_{44}O_4$ Ber. C 72,7 H 11,1% VZ 282.6 Mol.-Gew. 396
Gef. „ 72,76 „ 11,31% „ 279.6 „ 355

Aus den Verseifungslaugen konnte die bei 84° schmelzende Ausgangssäure isoliert werden.

Cyclisationsgrad $Y = \frac{1{,}5}{8{,}0} = 0{,}187$; $C^{81°}_{Benzol} = 2{,}6 \times 10^{-4}$ mol/l

i) Lactonisierung der Tridecanol-13-säure-1:

Smp. 76—78°; $c_0 = 0{,}0044$ mol/l = 5,1 g Oxysäure in 5 Liter Benzol: BS. 1,35 g; T 81°,
Reaktionsdauer 48 Stunden. Abgesp. Wasser 0,3 g.

Saure Teile: Nur Spuren.

Neutrale Teile: 4,6 g.

Pentanlösliches: 2,7 g, 59%; Lacton 1,9 g, 41% der Theorie.
Rückstand 0,7 g, 15% „ „

---

[1]) Molekulargewichtsbestimmungen nach *Rast* mit Campher ergaben bei den Dilactonen bis zu 30% zu tiefe Werte. Dies steht somit in Übereinstimmung mit der von *A. Müller*[3]) gemachten Beobachtung, wonach der Campher bei den Cyclopolymethylenverbindungen unbrauchbar ist. Wir haben daher alle Molekularbestimmungen nach der Methode von *Pirsch*[4]) mit α-Dibrompinen ausgeführt.

[2]) Wir hatten früher die *C* auf $0{,}8 \times 10^{-4}$ geschätzt, Helv. **17**, 1307 (1934).

[3]) B **67**, 295 (1934).

[4]) B **65**, 862 (1932).

Lacton[1]): Sdp.$_{10\,mm}$ 139—142; Smp. 20—21°; leicht löslich in org. Lösungsmitteln.

$C_{13}H_{24}O_2$ Ber. C 73,52 H 11,4%
Gef. „ 73,15 „ 11,5%

$d_4^{33} = 0{,}9614$; $n_D^{33} = 1{,}4707$; M_D Ber. für $C_{13}H_{24}O_2$ 61,69; Gef. 61,59; $E\Sigma_D = -0{,}05$

Pentanunlösliches: Dilacton 1,8 g; Smp. 78—80°. Aus Petroläther krystallisiert: Smp. 80—81°; Ausbeute 39%.

$C_{26}H_{48}O_4$ Ber. C 73,52 H 11,4%
Gef. „ 73,2 „ 11,5%

Cyclisationsgrad $Y = \frac{1{,}9}{2{,}5} = 0{,}76$; Cyclisationskonstante $C_{Benzol}^{81°} = 13 \times 10^{-4}$ mol/l

k) Lactonisierung der Tetradecanol-14-säure-1:

Smp. 90—90,5°; $c_0 = 0{,}005$ mol/l = 2,11 g Substanz in 1,75 Liter Benzol; BS. 1,1 g; Temperatur: 80,2°; Versuchsdauer: 10 Stunden.

Halbwertszeit: 1½ Stunden; $k_1 \times 0{,}434 \times 10^5 = 6{,}5$; Wasserabscheidung 0,1 g.

Für Titrationsproben verbraucht: 0,27 g Oxysäure.

Saure Teile nur in Spuren, 0,01 g.

Neutrale Teile: 1,70 g. Pentanlösliches: 1,1 g = 59% der Theorie.

Lacton: Sdp.$_{0,2\,mm}$ 106—109°, 0,9 g = 53%; Rückstand: 0,2 g = 10%.

Schmelzpunkt und Konstanten stimmen mit dem früher (l. c.) beschriebenen Lacton überein.

Dilacton: 0,6 g pentanunlöslich, 36% der Theorie. Aus Benzol umkrystallisiert: Smp. 106—107°.

$C_{28}H_{56}O_4$ Ber. C 74,3 H 11,5% Mol.-Gew. 456
Gef. „ 74,23 „ 11,56% „ „ 477

Cyclisationsgrad $Y = \frac{0{,}9}{0{,}8} = 1{,}125$; $C_{Benzol}^{80,2°} = 23 \times 10^{-4}$ mol/l

l) Lactonisierung der Pentadecanol-15-säure-1:
siehe Helv. **17**, 1289 (1934).

m) Lactonisierung der Juniperisäure:

Smp. 92,5—94°; SZ = 203; Ber. 205,8; BS. 6,2 g; Temperatur 81°.
$c_0 = 0{,}005$ mol/l = 13,7625 g Oxysäure in 10 Liter Benzol (15°).

sec × 10^{-3} . .	blind	Oxys.	BS.	0,18	0,54	0,80	3,60	7,20	10,8	18,0	28,8
0,1-n. KOH .	0,12	2,28	4,02	3,78	3,66	3,31	2,91	2,38	2,11	1,87	1,86
$k_1 \times 0{,}434 \times 10^5$	—	—	—	15,7	9,00	7,80	7,50	7,40	7,10	6,80	6,00
Umsatz in % Oxysäure . .			0	11	16,7	32,9	51,5	76,0	89,0	99,0	100

Abgeschiedene Wassermenge: 0,82 g

Für 18 Proben zu je 47 cm³ (15°) wurden 1,1 g Säure entfernt.

Saure Teile: 0,1 g; Neutrale Teile: 11,81 g.

Pentanlösliches: 8,1 g; Monolacton: 7,9 g = 67% der Theorie.
Rückstand: 0,2 g = 1,7% „ „

Lacton Sdp.$_{0,01\,mm}$ 105—107°; Smp. 34—35°. Konstanten siehe frühere Arbeit (l. c.).

Dilacton: Pentanunlöslich. 3,7 g = 27%. Smp. 103—107°. Aus Petroläther krystallisiert: 3 g. Smp. 108—108½°.

Molekulargewicht nach *Pirsch*. $C_{32}H_{60}O_4$ Ber. 508; Gef. 490.

[1]) Scheint etwas weniger rein zu sein, als das früher beschriebene Lacton, Helv. **11**, 1169 (1928).

Trilacton: Aus den bei der Krystallisation des Dilactons abfallenden Mutterlaugen kann ein in Pentan lösliches, in Wärzchen krystallisierendes Produkt gewonnen werden. Smp. 68—69°. Aus Petroläther (30—50°) krystallisiert: Smp. 70—72°. Ganz klar erst bei 80°.

$C_{18}H_{30}O_6$ Ber. C 75,6 H 11,85% Mol.-Gew. 763
Gef. „ 75,44 „ 11,95% „ 763,7

Cyclisationsgrad $Y = \frac{7,9}{3,9} = 2,025$; $C^{81°}_{Benzol} = 44 \times 10^{-4}$ mol/l

n) Lactonisierung der Heptadecanol-17-säure-1:

Smp. 91—92°, SZ = 196,5, Ber. 195,5, BS. 1,21 g (wasserfrei).
$c_0 = 0,0052$ mol/l = 2,80 g Oxysäure in 1,9 Liter (15°) Benzol. T = 81°.

sec $\times 10^{-3}$ . . .	blind	Oxysäure	BS.	0,30	3,40	36,0
0,1-n. KOH/10 cm³	0,18	0,50	0,88	0,84	0,60	0,08
$k_1 \times 0,434 \times 10^5$	—	—	—	12	6,5	—

Titrationswerte bereits korrigiert und auf 15° umgerechnet.

95% der Benzolsulfonsäure (BS.) konnten mit Wasser ausgewaschen werden.
Saure Teile nur in Spuren vorhanden: 0,01 g.
Neutrale Teile: 2,7 g. Pentanlösliche: 1,9 g; Unlösliche: 0,65 g.
Lacton: Sdp.$_{0,2\ mm}$ 135—138°; 1,85 g = 58% der Theorie. Smp. 40—41°. Konstanten siehe frühere Arbeit (l.c.).
Dilacton: 24%. Aus Petroläther krystallisiert. Smp. 96—97°.

$C_{34}H_{64}O_4$ Ber. C 76,1 H 11,9% Mol.-Gew. 536
Gef. „ 76,08 „ 12,13% „ 521

$Y = \frac{1,85}{0,70} = 2,64$; $C^{81°}_{Benzol} = 60,5 \times 10^{-4}$ mol/l.

o) Lactonisierung der Octadecanol-18-säure-1:

Smp. 97—98°. $c_0 = 0,0035$ mol/l = 5,2 g Säure in 5 Liter Benzol. 1,45 g BS. Temp. 81°. Versuchsdauer 48 Stunden. Wasserabscheidung 0,3 g
Saure Teile: 0,1 g; Neutrale Teile: 4,5 g.
Pentanlösliches: 3,5 g; Lacton: 3,4 g = 76% der Theorie.
Rückstand: 0,1 g = 2%.
Lacton: Sdp.$_{0,15}$ 136—138°; Smp. 36—37° (ist vielleicht etwas zu tief).

$C_{18}H_{34}O_2$ Ber. C 76,6 H 12,1% VZ 198,5
Gef. „ 76,2 „ 12,37% „ 202,6

$d^{42}_4 = 0,9075$; $n^{20}_D = 1,4681$; $d^{20}_4 = 0,9344$;

M_D Ber. für $C_{18}H_{34}O_2$ 84,77; Gef. 84,09; $E\Sigma_D = -0,24$.

Pentanunlösliches (−5°): 1,0 g, Smp. 110—111°. Durch Lösen in hochsiedendem Petroläther wird ein Produkt isoliert, welches bei 80—90° schmilzt und ev. ein Trilacton vorstellt. Der unlösliche Teil wird in sehr viel Petroläther gelöst und krystallisiert. Smp. 113—114°. Dilacton.

$Y = \frac{3,4}{1,1} = 3,1$; $C^{81°}_{Benzol} = 49 \times 10^{-4}$ mol/l

p) Lactonisierung der Tricosanol-23-säure-1:

Smp. 93,5—94,5°; SZ = 148; Ber. 152. Schmelzpunkt des Methylesters 55—56°. $c_0 = 0,0046$ mol/l = 3,14 g Oxysäure in 1,950 Liter Benzol; T = 31°; BS. 1,21 g; Wasserabscheidung ca. 0,1 g; Titrationsproben zu 50 cm³.

sec × 10^{-3} . . .	blind	Oxysäure	BS.	0,48	8,10	49,2
0,1-n. KOH . .	0,12	2,37	4,00	3,64	2,58	1,80
k_1 × 0,434 × 10^5	—	—	—	16	5,4	3,5
Umsatz in % Oxysäure . .		—	0	15	63	98

Beim Stehen scheiden sich 0,2 g Krystalle ab. Smp. 96—98° (Dilacton). Saure Teile: 0,15 g; Neutrale Teile: 2,4 g; für Titrationen: 0,232 g

Pentanlösliches (−8): 1,8 g; Lacton: 1,7 g; Rückstand: 0,1 g.

Lacton: 61%. Sdp.$_{0,2\,mm}$ 174—176°; Smp. 35—36°

$C_{23}H_{44}O_2$ Ber. C 78,4 H 12,59% Mol.-Gew. 352
Gef. „ 78,3 „ 12,88% „ 326

$d_4^{39,5} = 0{,}8971$; $n_D^{18,5} = 1{,}4678$; $d_4^{18,5} = 0{,}9118$;

M_D Ber. für $C_{23}H_{44}O_2$ 107,91
Gef. 107,3; $E\Sigma_D = -0{,}14$

Dilacton: Pentanunlöslich; 0,8 g = 33% der Theorie. Smp. 104—105°.

$C_{46}H_{88}O_4$ Ber. C 78,4 H 12,59% Mol.-Gew. 704
Gef. „ 78,41 „ 12,77% „ 703,5

$$Y = \frac{1{,}7}{1{,}0} = 1{,}7 \qquad C^{81°}_{Benzol} = 34 \times 10^{-4}\ mol/l$$

Die polymeren Säuren sind in die Rechnung einbezogen worden.

q) Lactonisierung der Pentadecanol-14-säure-1:

Der qualitative Versuch wurde bereits früher beschrieben[1]).

Smp. 65—67°; SZ = 222; Ber. 217; BS. 4,5 g (wasserfrei); T = 80,5°.

$c_0 = 0{,}0034$ mol/l = 8,8 g Oxysäure in 10 Liter Benzol (15). Versuchsdauer 48 Stunden. Wasserabscheidung 0,5 g.

Saure Teile: 0,6 g polymere Säuren als Zwischenschicht.
0,8 g Ausgangssäure, Smp. 58—65°.

Neutrale Teile: 6,7 g. Pentanlösliches: 4,9 g; Unlösliches: 1,74 g.

Lacton: Sdp.$_{0,12\,mm}$ 108—109°, 3,7 g; Rückstand 1,2 g.

Die Konstanten sind gleich denen der früheren Arbeit. Infolge eines Druckfehlers wurde dort für die Dichte der Wert 0,9948 angegeben. Richtiger Wert: 0,9448.

Dilacton: 1,74 g; Smp. 117,5—118°.

$C_{30}H_{56}O_4$ Ber. C 75,0 H 11,7%
Gef. „ 75,0 „ 11,78%

$$Y = \frac{3{,}7}{3{,}54} = 1{,}04; \qquad C^{80,5}_{Benzol} = 14 \times 10^{-4}\ mol/l$$

C. Darstellung und Lactonisierung von Oxy-(äther)-säuren.

1. Diäthylenglykol-(undecanol-11-säure-1)-monoäther.

7,4 g Natrium werden in 1,5 kg Diäthylenglykol langsam aufgelöst. Hierauf gibt man nach und nach unter gutem Rühren 90 g ω-Brom-undecansäuremethylester dazu und hält die Temperatur auf ungefähr 150°. Nach eintägigem Erhitzen wird mit 3 Liter Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Der Extrakt wird ohne weitere Reinigung mit alkoholischer Kalilauge verseift. Nach dem Verseifen wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und noch warm mit Benzol überschichtet und

[1]) *Stoll* und *Gardner*, Helv. **17**, 1612 (1934).

angesäuert. Aus der benzolischen Lösung gewinnt man 36 g eines Rohprodukts, welches aus einem Benzol-Petroläthergemisch krystallisiert wird.

Man gewinnt so ein weisses Pulver vom Smp. 52—53°.

$C_{15}H_{30}O_5$	Ber. C 62,10	H 10,30%	SZ 190
	Gef. „ 61,80	„ 10,43%	„ 188

2. Lactonisierung der obigen Säure.

$c_0 = 0{,}0050$ mol/l = 14,5 g in 10,2 Liter Benzol (20°). Versuchsdauer: 58 Stunden; Temperatur: 80,5°.

Saure Teile: 0,1 g; Neutrale Teile: 13,1 g.

Pentanlösliches: 12,3 g; Lacton: 9,9 g = 75% der Theorie.

Rückstand: 2,3 g = 17%.

Lacton: Sdp.$_{0{,}11\ mm}$ 120—125°, flüssig.

$C_{15}H_{28}O_4$	Ber. C 66,2	H 10,3%	VZ 206
	Gef. „ 65,97	„ 10,3%	„ 204,9

$d_4^{22,4} = 1{,}017$; $n_D^{23} = 1{,}4662$; M_D Ber. für $C_{15}H_{28}O_4$ 74,20: Gef. 74,06; $E\Sigma = -0{,}05$.

Geruch schwach süsslich, jedoch stark anhaftend.

Aus den Verseifungslaugen wurde die bei 55—56° schmelzende Ausgangssäure isoliert. Die Lactonisierung hatte eine vollständige Reinigung der Säure bewirkt.

Dilacton: pentanunlöslich, 0,8 g, Smp. 51—53°. Aus Petroläther umkrystallisiert: Smp. 54,5—55°. Feine, zu Wärzchen vereinigte Kryställchen.

$$Y = \frac{9{,}9}{3{,}1} = 3{,}20; \quad C_{Benzol}^{80,5} = 70 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

3. Trimethylenglykol-(undecanol-11-säure-1)-monoäther.

15 g Natrium werden in 660 g Trimethylenglykol gelöst. Dann wird die Lösung auf 150° angewärmt und langsam 180 g ω-Bromundecansäuremethylester eingetropft. Nachdem 4 Stunden erhitzt worden war, wurde das überschüssige Glykol abdestilliert und der Rückstand mit alkoholischem Kali verseift. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 143 g Rohsäure. Diese wurde über den Methylester gereinigt. Die Veresterung geschah durch langsames Eintropfenlassen der Rohsäure in eine siedende Lösung von 50 g Schwefelsäure in 700 g Äthylalkohol. Ausbeute 134 g roher Methylester. Dieser wurde durch zweimalige Fraktionierung gereinigt.

Sdp.$_{0{,}1\ mm}$ 1) 90—164° 40 g; 2) 164—167° 68 g; 3) 167—170° 3 g; R = 15 g.

Fraktion 2) bestand aus dem gesuchten Äthylester. Smp. 22—23°.

$C_{16}H_{32}O_4$	Ber. C 66.7	H 11.1%	VZ 194
	Gef. „ 66,5	„ 11.26%	„ 193

$$d_4^{19,2} = 0{,}9552; \quad n_D^{20} = 1{,}4510.$$

Durch Verseifung gewann man daraus die bei 50—50½° schmelzende Säure:

$C_{14}H_{28}O_4$	Ber. C 64,6	H 10,8%	SZ 215
	Gef. „ 64.8	„ 10,9%	„ 209

4. Lactonisierung der obigen Säure:

Smp. 50—50½°; SZ = 212; VZ 216; BS. 6.20; T = 80,5°

$c_0 = 0{,}005$ mol/l = 12,9565 g in 10 Liter Benzol (18)

Versuchsdauer 25 Stunden. Wasserabscheidung 0,7 g.

sec $\times 10^{-3}$ . . .	blind	Oxys.	BS.	0,35	0,71	3,41	7,01	10,6	19,9
0,1-n. KOH . . .	0,12	2,38	3,93	3,82	3,71	3,08	2,48	2,18	1,89
$k_1 \times 0{,}434 \times 10^5$	—	—	—	4,86	6,56	6,25	6.72	6,57	5,86
Umsatz in % Oxysäure .	—	3	7	13	41	67	80	98	

Für Titrationen wurden 1,1 g Oxysäure aus der Lösung entfernt.
Saure Teile waren nur in Spuren vorhanden.
Neutrale Teile: 11,25 g.
Pentanlösliches: 8,85 g. Lacton: 7,45 g; Rückstand: 1,3 g = 11%.
Lacton: $Sdp._{0,01\ mm}$ 88—90°; Smp. 14—15°. Ausbeute: 67,4% der Theorie.

$C_{14}H_{26}O_3$	Ber. C 69,4	H 10,7%	VZ 231
	Gef. „ 69,53	„ 10,89%	„ 230

$d_4^{17,8} = 0{,}9904$; $n_D^{17,5} = 1.4679$; M_D Ber. für $C_{14}H_{26}O_3$ 67,95; Gef. 67,79; $E\Sigma_D = -0{,}06$

Aus den Verseifungslaugen wurde die bei 49—50° schmelzende Ausgangssäure regeneriert.

Dilacton: 2,4 g, 21,4%. Weisses Pulver. Smp. 59—60°.

Cyclisationsgrad $Y = \frac{7,45}{3,7} = 2{,}01$; Cyclisationskonstante $C_{Benzol}^{80,5°} = 44 \times 10^{-4}$ mol/l

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, dass die der Veresterungsreaktion entgegenlaufende Verseifungsreaktion keine messbare Geschwindigkeit besitzt.

2. Es wurden die Umesterungsgeschwindigkeiten verschieden grosser Lactonringe gemessen und diskutiert.

3. Es wurde die Lactonisierungsgeschwindigkeit der γ-Oxybuttersäure in siedendem Benzol bei An- und Abwesenheit von Wasser bestimmt.

4. Es wurde der Einfluss der durch simultane Polymerisation und Ringbildung bedingten Folgereaktion auf die massanalytisch bestimmten Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Ringgrössen bestimmt und diskutiert. Gleichzeitig wurde auch der Einfluss der Polymerisation auf die mittleren Geschwindigkeitskonstanten klargelegt.

5. Die Cyclisationskonstante wurde eingehender definiert. Es wurde auf die Möglichkeit einer direkten Proportionalität zwischen den Cyclisationskonstanten und der intramolekularen Kollisionsfrequenz hingewiesen.

6. Es wurden die physikalischen Eigenschaften von 30 neuen Mono- und Polylactonringen bestimmt und die sich daraus ableitenden Verhältnisse im räumlichen Bau der betreffenden Ringe diskutiert. Es wurde auf die durch den räumlichen Bau bedingte Ähnlichkeit in den Eigenschaften der Mono- und Trilactone hingewiesen.

7. Mit Hilfe der Cyclisationskonstanten wurden die Ringbildungsleichtigkeiten homologer hochgliedriger Lactone gemessen und der Einfluss verschiedener Substituenten bestimmt und diskutiert.

8. Die Theorie des Ringbildungsminimums wurde erweitert, präzisiert und unter Berücksichtigung der Energieverhältnisse mit den experimentellen Tatsachen in Übereinstimmung gebracht.

Genf, Wissenschaftliches Laboratorium der
Fa. *Firmenich & Co.*, vorm. *Chuit, Naef & Co.*