binsäure war sehr nahezu gleich der der angewandten Teraconsäure.

Die Teraconsäure verhielt sich gegen Bromwasserstoffsäure also genau so, wie die Brenzterebinsäure, beide gehen dadurch in die isomeren Lactone über und zwar erfolgt diese Umwandlung quantitativ und ohne Bildung irgend welcher Nebenproducte :

Die Teraconsäure ist eine ungesättigte, mit der Fumarsäure und Itaconsäure homologe zweibasische Säure. Mit Brom giebt sie ein gut krystallisirendes Additionsproduct.

Wir werden über diese interessante Säure später noch ausführlichere Mittheilungen machen.

2) Weitere Mittheilungen über das Lacton der Isocapronsäure;

von *Jul. Bredt*.

Die geeignetste Methode zur Gewinnung des Lactons ergibt sich aus den früheren Mittheilungen *) und aus den in der vorstehenden Arbeit enthaltenen Beobachtungen von selbst. Das durch langsame Destillation der Terebinsäure erhaltene Destillat wird zur Zersetzung der unverändert über-

*) Diese Annalen **200**, 58 und 259.

gegangenen Säure noch einmal destillirt, dieses zweite Destillat mit dem mehrfachen Volumen Wasser übergossen, mit kohlen-saurem Natrium oder Barytwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt und dann wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, bis dieser nichts mehr aufnimmt. Das beim Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Lacton wird mit ausgeglühtem kohlen-saurem Kalium entwässert und einmal destillirt. Es geht vom ersten bis zum letzten Tropfen constant bei 207° (Quecksilber ganz im Dampf) über.

In Betreff der Eigenschaften des Lactons ist dem früher mitgetheilten nur noch wenig hinzuzusetzen. Es löst sich in dem doppelten Volumen Wasser von 0° klar auf, aber diese Lösung hat die merkwürdige Eigenschaft, sich schon bei gelindem Erwärmen zu trüben; bei 30 bis 40° wird sie undurchsichtig weiß wie Milch und scheidet einen Theil des Lactons in Oeltröpfchen wieder ab. Erwärmt man jetzt weiter, so nimmt die Trübung wieder ab und über 80° wird die Flüssigkeit wieder völlig klar und homogen. Beim langsamen Erkalten treten dann alle beim Erwärmen beobachteten Erscheinungen wieder ein, bis bei 0° die Flüssigkeit wieder ganz klar ist.

Das Verhalten des Lactons beim Kochen mit Baryhydrat und die Eigenschaften des dabei entstehenden *oxyisocapronsauren Baryums* sind schon früher beschrieben. Versetzt man die mäßig concentrirte Lösung dieses Salzes mit salpetersaurem Silber, so entsteht ein dicker weißer Niederschlag von *oxyisocapronsaurem Silber*, $C_6H_{11}O_3Ag$, welches sich in heißem Wasser leicht löst und beim Erkalten in gut ausgebildeten breiten Nadeln krystallisirt.

0,262 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2883 CO_2 und 0,1147 H_2O .

	Berechnet für $C_6H_{11}O_3Ag$	Gefunden
C	30,13	30,00
H	4,60	4,84.

Um zu erfahren, ob die Oxyisocaproensäure im freien Zustande existenzfähig sei, wurde die stark abgekühlte Lösung des Baryumsalzes mit einer zur vollständigen Zersetzung ungenügenden Menge von Schwefelsäure versetzt. Die Flüssigkeit reagierte stark sauer, aber beim Kochen wurde sie sehr rasch neutral. Da hiernach anzunehmen war, daß die Säure bei niedrigerer Temperatur existiren könne, wurde das Baryum-salz in einer Kältemischung mit Salzsäure zersetzt und sofort mit Aether ausgeschüttelt. Beim freiwilligen Verdunsten des Aethers blieb eine stark sauer reagirende Flüssigkeit, aus der sich einmal bei Winterkälte farblose Krystalle abschieden, die nicht das Lacton sein konnten, da sie bei Zimmertemperatur nicht wieder schmolzen. Beim Verweilen im Exsiccator verflüssigten sie sich aber allmähig wieder, der Geruch nach Lacton trat immer deutlicher auf und nach einigen Wochen war in der Glasschale keine Substanz mehr. Aus diesen Versuchen folgt, daß die Oxysäure existiren kann, aber sehr unbeständig ist, daß sie in der Wärme rasch, im Exsiccator bei niedriger Temperatur langsam in Wasser und das Lacton zerfällt.

Beim Kochen mit den Hydroxyden der Alkali- und Alkalierdmetalle geht das Lacton verhältnißmäßig leicht in die Salze der Oxysäure über. Es blieb noch festzustellen, ob auch durch kohlensaure Salze die eigenthümliche Anhydridbindung gelöst werde. Daß dieses in der Kälte nicht, oder wenigstens äußerst langsam geschieht, folgt schon aus der Art, wie das Lacton gewonnen und entwässert wurde. Um zu erfahren, ob und in welchem Maße in der Wärme Salz-bildung stattfindet, wurden 2 g des Lactons in wässriger Lösung mit viel überschüssigem kohlensauren Baryum $2\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann filtrirt, das unveränderte Lacton mit den Wasserdämpfen abdestillirt und in der rückständigen Flüssigkeit der Baryumgehalt quantitativ bestimmt.

Es wurden erhalten 0,4883 g SO_4Ba . Daraus ergibt sich, daß trotz des langen Kochens nur 0,4729 g oder 23,6 pC., also nicht ganz $\frac{1}{4}$ des angewandten Lactons in das Baryumsalz der Oxysäure verwandelt war.

Es findet also auch beim Kochen mit kohlensauren Salzen die Salzbildung statt, wenngleich sehr langsam.

Wird eine Lösung des Lactons in wasser- und alkohol-freiem Aether mit metallischem Natrium oder besser mit Natriumamalgam versetzt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, so scheidet sich nach kurzer Zeit unter Entwicklung von Wasserstoff eine Natriumverbindung in dicken weissen flockigen Massen ab. Diese kann durch Abschlämmen mit wasserfreiem Aether von dem Amalgam getrennt und durch Filtration und Waschen mit Aether von überschüssigem Lacton befreit werden. Dabei ist sie jedoch vor der Feuchtigkeit der Luft sorgfältig zu schützen, denn sie zerfließt an feuchter Luft rasch und wird durch Wasser zersetzt. Säuren scheiden daraus sofort das Lacton wieder ab. Die Analyse macht es sehr wahrscheinlich, daß dieser Verbindung die Formel $\text{C}_6\text{H}_9\text{NaO}_2$ zukommt.

0,2879 g der im Exsiccator von Aether befreiten und dann noch auf 100° erwärmten Verbindung gaben 0,1551 SO_4Na_2 .

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_9\text{NaO}_2$	Gefunden
Na	16,9	17,5.

Daß der Natriumgehalt etwas zu hoch gefunden wurde, ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, wie äußerst schwierig es ist, den Aether vollkommen von Alkohol und Wasser zu befreien.

Die Versuche, diese Natriumverbindung zu Synthesen zu verwenden und aus ihr durch Austausch des Natriums gegen organische Reste Lactone mit höherem Kohlenstoffgehalt darzustellen, sind bis jetzt noch nicht weit vorgeschritten. Wir werden später darauf zurückkommen.

Darstellung des Lactons aus der Isocapronsäure. —

Es wurde zunächst versucht durch Einführung von Brom in die Isocapronsäure und Austausch des Broms gegen Hydroxyl die Oxyisocapronsäure, resp. das Lacton darzustellen.

Isocapronsäure aus Amylcyanür wurde mit der berechneten Menge Brom in zugeschmolzenen Röhren bei 100° erwärmt, bis alles Brom verschwunden war. Alsdann wurde das Product ohne weitere Reinigung mit Wasser am Rückfluschkühler gekocht und darauf der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. In dem wässrigen Destillat konnte jedoch kein Lacton nachgewiesen werden.

Ein besseres Resultat erhielt ich bei der Oxydation der Isocapronsäure mit übermangansaurem Kalium. 20 g Isocapronsäure wurden mit 20 g festem Kali und 1 l Wasser versetzt, auf dem Wasserbade erwärmt und dann allmähig 86 g übermangansaures Kalium, ebenfalls in 1 l Wasser gelöst, hinzugesetzt. Dabei wurde jedesmal mit dem neuen Zusatz gewartet, bis die bald verlaufende Reduction zu Ende war.

Nachdem alles übermangansaure Kalium zugesetzt war und die Flüssigkeit sich entfärbt hatte, wurde von den ausgeschiedenen Manganoxyden abfiltrirt und der grösste Theil des Wassers verdampft. Der Rückstand wurde mit einem Ueberschuss von Salzsäure zersetzt und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Dabei geht unveränderte Isocapronsäure mit über, welche, in Wasser schwer löslich, sich zum Theil abscheidet.

Ich machte hierbei die Bemerkung, dass eine wässrige Lösung von isocapronsauerm Kalium, wenn sie mit kohlen-sauerm Kali übersättigt wird, eine Seife, aber in flüssiger Form, als Oelschicht abscheidet, was in diesem Falle leicht zu Täuschungen führen kann, da das Lacton sich genau ebenso abscheidet. Diese Seife ist indess in Aether nicht löslich.

Wenn mit den Wasserdämpfen nichts mehr übergeht, wovon man sich durch Uebersättigen einer Probe mit kohlensaurem Kali überzeugen kann, wird das wässrige Destillat mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt eine klare Flüssigkeit zurück, welche mit ausgeglühtem kohlensauren Kali getrocknet wurde. Dieselbe erstarrte bei 0° zu einer festen Masse und zeigte denselben schwach aromatischen Geruch, wie das obige Lacton. Der Siedepunkt lag genau bei 206 bis 207° und die Verbrennung ergab folgende Zahlen :

0,2200 g Substanz gaben 0,5103 CO₂ und 0,1652 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₁₀ O ₂	Gefunden
C	63,16	63,22
H	8,77	8,32.

Die Ausbeute an Lacton aus 20 g Isocaprönsäure betrug 5,6 g = 28 pC. Ich habe die Oxydation der Isocaprönsäure mehrmals wiederholt und quantitativ verfolgt und stets eine Ausbeute erhalten, welche zwischen 25 und 30 pC. lag.

Nach den sehr interessanten Beobachtungen von Rich. Meyer *), welche in allen früher bekannten und später bekannt gewordenen Thatsachen ihre Bestätigung finden, werden „solche Wasserstoffatome durch directe Oxydation in Hydroxyl übergeführt, welche eine isolirte Stellung am Kohlenstoff einnehmen, mit anderen Worten : durch deren Hydroxylierung eine tertiäre Verbindung gebildet wird“ **).

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 1283 und 1787; **12**, 2238.

**) Es will mir scheinen, als ob der Ausdruck, in welchen Rich. Meyer die von ihm beobachtete Gesetzmäßigkeit kleidet, nicht ganz exact ist, ich glaube, daß man aus seinen Versuchen nicht, wie es so vielfach geschehen ist, den Schluß ziehen darf, daß nur das Wasserstoffatom einer Gruppe $\begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{CH-C}$ der Umwandlung

Trifft diese Annahme, wie es jedenfalls sehr wahrscheinlich ist, auch hier zu, so wird der durch Oxydation aus der Isocaproensäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH}$ gebildeten Oxyssäure die Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH}$ und dem aus ihr durch Spaltung entstehenden Lacton, welches mit dem Lacton aus der Terebinsäure identisch ist, die Formel :

zukommen.

in Hydroxyl durch indirecte Oxydation fähig sei. Es läßt sich an hunderten von Beispielen zeigen, daß die Wasserstoffatome in den Gruppen $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ und $\text{C}-\text{CH}_3$ ebenfalls der directen Hydroxylierung fähig sind, denn bei der Oxydation von Körpern mit solchen Gruppen findet zunächst doch wohl immer eine Hydroxylierung statt. Die Verschiedenheit in Bezug auf die Producte der Oxydation scheint mir vielmehr darin ihre Ursache zu haben, daß Verbindungen, welche die Gruppe $\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{C}(\text{OH})-\text{C}$ enthalten, der weiteren Oxydation einen sehr viel größeren Widerstand entgegenzusetzen, als solche, die an dem mit der Hydroxylgruppe verbundenen Kohlenstoffatom noch Wasserstoffatome enthalten. Man weiß mit welcher Leichtigkeit in den Gruppen CH_2-OH und $\text{CH}-\text{OH}$ die am Kohlenstoff haftenden Wasserstoffatome zu Hydroxyl oxydirt werden, denn Aldehyde und Ketone sind ja nur die durch Wasserabspaltung gebildeten Anhydride solcher zweisäuriger Alkohole. Enthält nun eine Verbindung, wie z. B. die normale Buttersäure, die Gruppe CH nicht, so werden Wasserstoffatome der Gruppen CH_2 oder CH_3 direct hydroxyliert, die so entstehenden Verbindungen sind aber unzweifelhaft leichter oxydirbar, als die Buttersäure und in Folge davon wird das Oxydationsmittel nicht eher wieder auf neue Buttersäuremolecule einwirken, bis die zuerst entstandenen Körper nach Art der Aldehyde und Ketone weiter oxydirt sind. Deshalb liefert die normale Buttersäure keine Oxybuttersäuren, sondern die weiteren Oxydationsproducte derselben : Bernsteinsäure, Kohlensäure, Essigsäure u. s. w., die Isobuttersäure aber wird, wenigstens zum Theil, in die gegen oxydirende Körper beständigere tertiäre Oxyssäure verwandelt.

F.

Oxydation des Lactons. — 10 g des Lactons wurden mit 90 g verdünnter Salpetersäure (bereitet aus 1 Vol. concentrirter käuflicher Säure und 2 Vol. Wasser) 24 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Um die etwa gebildeten flüchtigen Säuren von den nicht flüchtigen zu trennen wurde die Lösung darauf unter Ersatz des abdestillirenden Wassers destillirt. Das stark saure Destillat wurde mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, eingedampft und mit salpetersaurem Silber gefällt. Es fiel ein Silbersalz aus, welches sich wie essigsaures Silber verhielt. Das aus Wasser umkrystallisirte Salz ergab jedoch nur einen Silbergehalt von 63 pC., während essigsaures Silber 64,7 pC. enthält. Ob die Ursache dieses zu niedrigen Silbergehaltes in der Beimengung des Silbersalzes einer Fettsäure mit höherem Kohlenstoffgehalt, oder in einer anderen Verunreinigung liegt, kann ich nicht sagen. Auf jeden Fall ist die gebildete flüchtige Säure im wesentlichen Essigsäure.

Die Flüssigkeit, von welcher die flüchtigen Säuren abdestillirt waren, wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbade von der Salpetersäure befreit. Es blieb ein gelb gefärbter, stark sauer reagirender Syrup, der auch nach längerem Stehen im Exsiccator nicht krystallisirte. Zur Reinigung der Säure wurde sie durch Kochen ihrer wässrigen Lösung mit kohlensaurem Calcium zunächst in ihr Calciumsalz verwandelt. Dasselbe hinterblieb beim Eindampfen seiner Lösung auf dem Wasserbade zuerst als eine leicht lösliche amorphe Masse, löst man diese aber in wenig Wasser und versetzt mit absolutem Alkohol, so wird das Salz als ein rein weißer Niederschlag gefällt, während die Verunreinigungen gelöst bleiben. Das so gereinigte Salz krystallisirt aus siedendem Wasser leicht und schön. Aus dem Calciumsalz wurde dann das Silbersalz bereitet und zur Gewinnung der freien Säure dieses mit Salzsäure zersetzt und das Filtrat vom Chlorsilber auf dem Wasserbade verdampft. Es blieb ein Syrup; als dieser aber

in Aether gelöst und die ätherische Lösung im Exsiccator der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde, schied sich die Säure in farblosen Krystallen ab. Zuweilen hinterblieb dabei die Säure auch zuerst als Syrup. Es genügte dann aber die geringste Menge der festen Säure, um die Krystallisation zu bewirken.

Die Säure ist vollkommen farblos, an der Luft zerfließt sie nach sehr kurzer Zeit. Sie schmilzt bei 68 bis 70°. Die im Exsiccator getrocknete Säure verliert bei 100° nicht an Gewicht und hat die durch die Formel $C_6H_8O_4$ ausgedrückte Zusammensetzung.

I. 0,2162 g gaben 0,3957 CO_2 und 0,1122 H_2O .

II. 0,258 " " 0,4711 " " 0,1285 "

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_6	50,00	49,92	49,80
H_8	5,55	5,76	5,71
O_4	44,45	—	—
	<hr/> 100,00.		

Calciumsalz, $C_6H_8O_5Ca + 7H_2O$. — Die Darstellung und Reinigung des Salzes ist bereits beschrieben. Es krystallisiert aus siedendem Wasser beim Erkalten in gut ausgebildeten, büschelförmig gruppierten Krystallnadeln. In kaltem Wasser ist es nicht sehr leicht löslich.

I. 0,2702 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 170° bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,1035 H_2O und gaben 0,1127 SO_4Ca .

II. 0,2631 g verloren bei 170° 0,1006 H_2O und gaben 0,1093 SO_4Ca .

	Berechnet für $C_6H_8O_5Ca + 7H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
Ca	12,27	12,27	12,22
7 H_2O	38,65	38,31	38,24.

Silbersalz, $C_6H_8O_5Ag_2$. — Die Lösung des Calciumsalzes giebt mit salpetersaurem Silber einen sehr voluminösen schleimigen, auch in siedendem Wasser sehr wenig löslichen Nieder-

schlag, der sich auf dem Filtrum schlecht auswaschen läßt. Das zur Analyse benutzte Salz wurde durch Decantation gewaschen und erst auf porösen Thonplatten, dann bei 100° getrocknet.

0,203 g gaben 0,1439 CO₂ und 0,0427 H₂O.

0,2116 g gaben 0,1214 Ag.

	Berechnet	Gefunden
C ₆	19,15	19,33
H ₈	2,13	2,33
Ag ₂	57,44	57,37
O ₅	21,28	—
	<hr/> 100,00.	

Diese Versuche geben vollständig klaren Aufschluß über die Natur der untersuchten Verbindung und über den Verlauf der Oxydation. Das Lacton wird nach der Gleichung :

oxydirt, dabei aber wird die Lactonbindung nicht aufgehoben, denn die Verbindung C₆H₈O₄ ist, wie die Zusammensetzung der Salze zeigt, das Lacton einer zweibasischen Oxysäure C₆H₁₀O₅. Die Terebinsäure C₇H₁₀O₄ ist auf diese Weise durch zwei fast ganz glatt verlaufende Processe, Abspaltung von Kohlensäure und Oxydation des entstehenden Lactons, in die nächst niedrigere homologe Lactonsäure verwandelt worden.

Nehmen wir für das Lacton die oben abgeleitete sehr wahrscheinliche Constitutionsformel an, so besteht der bei der Oxydation stattfindende Proceß in der Umwandlung der einen Methylgruppe in Carboxyl :

Die zweibasische Säure :

ist bekannt. Es ist dies die von Wislicenus und Limpach*) entdeckte *Methylglutarsäure* und die oben beschriebenen Salze sind also die Salze einer *Methyloxyglutarsäure*, welche aber in freiem Zustande eben so wenig existiren kann, wie die Diaterebinsäure, sondern beim Freiwerden aus ihren Salzen in Wasser und die entsprechende Lactonsäure zerfällt.

Wenn diese Auffassung richtig ist, so müssen sich auch die Salze der einbasischen Lactonsäure darstellen lassen und vorläufige Versuche, welche demnächst noch genauer durchgeführt werden sollen, haben in der That gezeigt, daß die Säure beim Neutralisiren mit kohlensauren Salzen in der Kälte diese Salze liefert. Das so erhaltene Silbersalz ist in Wasser leicht löslich, das Calciumsalz wird aus seiner wässrigen Lösung durch Alkohol nicht gefällt. Auf jeden Fall aber wird die Lactonbindung hier sehr viel leichter gelöst, als bei der Terebinsäure, denn wenn man die Lösung der Säure nur kurze Zeit mit überschüssigem kohlensaurem Calcium kocht, läßt sich durch Zusatz von Alkohol die Bildung des Salzes der zweibasischen Oxsäure nachweisen**).

*) Diese Annalen **192**, 128.

**) Ein durchaus gleiches Verhalten zeigt auch die *Paraconsäure*. Ich kann schon hier aus einer noch nicht vollständig abgeschlossenen Untersuchung, welche Herr A. Beer auf meine Veranlassung ausgeführt hat, mittheilen, daß die sogenannte *Itamalsäure* eben so wenig in freiem Zustande existirt, wie die analogen Oxsäuren. Herr Beer hat durch sehr exacte Versuche nachgewiesen, daß, wie man auch die Säure aus den itamalsäuren Salzen isolirt, man immer nur die Paraconsäure und keine Itamalsäure erhält.

F.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs auch die von Ritthausen entdeckte *Oxyglutarsäure* (Glutansäure), für welche Markownikoff*) die Formel :

abgeleitet hat und welche demnach die analog constituirte, nächst niedrige homologue der in den obigen Salzen enthaltenen Säure ist, für sich nicht existirt, sondern dafs die kleinen klaren Krystalle, welche Markownikoff erhielt, die Lactonsäure :

sind. Weder Ritthausen, noch Dittmar, noch Markownikoff haben die freie Säure analysirt, immer wurde ihre Zusammensetzung nur aus der Analyse ihrer Salze gefolgert, aber es deuten schon einige Beobachtungen von Markownikoff, welche er indefs nicht hinreichend genau verfolgt hat, auf die Richtigkeit meiner Meinung hin. So sagt er z. B. (S. 349) : „Wie es scheint kann die Glutarsäure mit einigen Metallen zwei Reihen von Neutralsalzen geben und immer so, dafs sich die Salze der einen Reihe von denen der andern durch Leichtlöslichkeit auszeichnen.“ Diese leicht löslichen Salze sind vielleicht die Salze der einbasischen Lactonsäure.

Ich beabsichtige durch eine genaue Untersuchung der Oxyglutarsäure diese Vermuthung auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

*) Diese Annalen **182**, 352.