als alle anderen bekannten Lactone und lactonartigen Körper. Die Untersuchung desselben, welche sehr interessante Resultate zu geben verspricht, ist bis jetzt nicht abgeschlossen. Wenn ich trotzdem einen Theil daraus mittheile, so geschieht es, weil dieser bereits seit mehr als Jahresfrist beendet ist und als die Arbeit von Perkin*) über denselben Gegenstand erschien, schon gedruckt als Dissertation „*Beiträge zur Kenntniss des Cumarins* von Gustav Ebert, Hamburg 1881“ vorlag. Die Versuche von Ebert sind also durchaus unabhängig von denen Perkin's ausgeführt worden und die Publication von Perkin, die in einem Punkte von seinen Beobachtungen abwich, hat nur einige Wiederholungen sowohl seiner eigenen Versuche, wie derjenigen von Perkin nothwendig gemacht, deren Beschreibung ich einschalte.

Endlich habe ich jetzt auch das Studium der Piperinsäure und deren Derivate wieder aufnehmen lassen. Ich theile auch hiervon die ersten von Herrn Dr. Buri gewonnenen Resultate mit, welche zeigen, daß die merkwürdigen und bis jetzt nicht genügend zu erklärenden Isomerieverhältnisse ungesättigter Säuren, die wir bei der Angelicasäure und Tiglinsäure, bei der Fumarsäure und Maleinsäure, bei der Citra- und Mesaconsäure, bei den Cumarin- und Cumarsäuren antreffen, auch bei der Hydropiperinsäure vorkommen. Auch diese Versuche werden jetzt nach verschiedenen Richtungen hin genau verfolgt.

1) Ueber zwei neue Caprolactone; von Leo Gottstein.

Um die für das Valerolacton angenommene Formel sicher zu beweisen, hat Wolff, wie im fünften Theil dieser Untersuchungen**) mitgetheilt worden ist, dasselbe durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Lävulinsäure und die

*) Journ. of chem. soc. 1881, 409.

**) Diese Annalen 208, 104.

synthetische β -Acetopropionsäure dargestellt. Die Homologen der Lävulinsäure sind nach den von Wislicenus und dessen Schülern angestellten Versuchen ziemlich leicht darstellbar und zum Theil auch bereits dargestellt. Es stand demnach zu erwarten, daß man auf diese Reactionen eine allgemeine Methode zur Darstellung von Lactonen würde basiren können, die um so werthvoller wäre, als sich die Constitution der so gewonnenen Körper direct aus ihrer Bildung ergibt. Die in dieser und der folgenden Mittheilung beschriebenen Versuche zeigen, daß diese Annahme zutrifft und man sofort vollkommen einheitliche Verbindungen erhält, wenn man in den Acetessigäther nur einen Fettsäurerest einführt, daß es aber sehr schwierig und in gewissen Fällen fast unmöglich ist, reine Lactone zu erhalten, wenn man außer dem Fettsäurerest auch noch eine Methyl- oder Aethylgruppe einführen will, weil, wie es scheint, die Substitution des zweiten Wasserstoffatoms im Acetylessigäther bei aller Vorsicht nie ganz vollständig zu erreichen ist und die Producte wegen ihrer naheliegenden Siedepunkte sich durch fractionirte Destillation nicht scharf trennen lassen.

1) α -Methylvalerolacton (symmetrisches Caprolacton).

Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von Wasserstoff im status nascendi auf die von Conrad *) und später von Bischoff **) dargestellte β -Acetoisobuttersäure gewonnen. Zur Bereitung dieser Säure verfuhr ich im Allgemeinen nach den Angaben von Conrad und Limpach ***). Die be-

*) Diese Annalen **188**, 226.

) Daselbst **206, 313.

***) Daselbst **192**, 153.

rechnete, im 12fachen Gewicht absoluten Alkohols gelöste Menge Natrium wurde successive mit den theoretischen Quantitäten Acetessigäther und α -Brompropionsäure-Aethyläther *) versetzt. Die Abscheidung von Bromnatrium trat sofort unter freiwilliger Erwärmung ein, später wurde so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagierte und nach dem Abfiltriren von Bromnatrium bei fortgesetztem Kochen kein Salz mehr abschied. Nach 12- bis 15 stündigem Erwärmen war die Reaction immer beendet. Dann wurde der Alkohol abdestillirt, der gebildete sogenannte β -Methylacetsuccinsäure-Aether durch Zusatz von Wasser abgeschieden und nach der mechanischen Trennung vom Wasser direct destillirt. Man erhält so beträchtlich bessere Ausbeute, als wenn man den Aether vorher mit Chlorcalcium zu entwässern sucht, weil er viel Chlorcalcium löst und dieses bei der Destillation wieder abscheidet. Dadurch wird das Sieden unregelmässig und ein grosser Theil des Aethers zersetzt sich. Den Siedepunkt des Aethers fand ich bei 262 bis 263°, also etwas höher als Conrad, der 258 bis 259° angiebt. Uebrigens ist auch der reine Aether nicht ganz ohne Zersetzung destillirbar. Wird er langsam destillirt, so lässt sich aus dem Destillat durch nochmalige Destillation leicht ein unter 100° siedender Körper, der Alkohol ist, abscheiden. Augenschein-

*) Der benutzte Brompropionsäureäther siedete fast ohne Zersetzung bei 162°. Man erhält ihn leicht, wenn man Propionsäure mit der theoretischen Menge Brom in Röhren auf 130 bis zur Entfärbung erhitzt, das Product direct mit dem doppelten der theoretischen Menge absoluten Alkohols vermischt, dann mit trockenem Salzsäuregas sättigt, den überschüssigen Alkohol aus dem Wasserbade abdestillirt, darauf Wasser hinzufügt und den abgeschiedenen und mechanisch möglichst von Wasser befreiten Aether direct destillirt. Es empfiehlt sich nicht den Aether vorher mit Chlorcalcium zu entwässern. Er löst davon ziemlich grosse Mengen auf und beim nachherigen Destilliren findet dann die Zersetzung eines erheblichen Theiles des Aethers statt.

lich findet hier eine analoge Spaltung statt, wie von Herrn Young (siehe die folgende Abhandlung) beim homologen Aethylsuccinsäureäther beobachtet und genauer studirt ist.

Zur Zersetzung dieses Aethers bediente ich mich eines Gemisches von 1 Th. gewöhnlicher concentrirter Salzsäure und 2 Th. Wasser. Damit wurde am Rückflusskühler gekocht, bis keine Kohlensäure mehr auftrat und dann die gebildete Acetoisobuttersäure durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Wie schon von Bischoff beobachtet wurde, enthält die so dargestellte Säure noch eine kleine Menge ihres Aethyläthers, von dem man sie durch Lösen in Wasser trennen kann. Für meinen Zweck war, wie ein Vorversuch ergab, diese Trennung und überhaupt eine weitere Reinigung der Säure überflüssig. Ich löste deshalb die rohe Säure direct in Wasser und behandelte sie mit Natriumamalgam auf dem gelinde erwärmten Wasserbade, wobei ich von Zeit zu Zeit etwas Schwefelsäure zusetzte, doch nie so viel, daß die alkalische Reaction aufhörte. Die anfangs wegen des ungelösten Acetoisobuttersäure-Aethers noch trübe Flüssigkeit klärte sich bald, da der Aether in der alkalischen Flüssigkeit verseift wurde. Nachdem allmählich im Laufe mehrerer Tage ein großer Ueberschuß von Amalgam (auf 1 g Säure 60 g 4proc. Amalgam) zugefügt war, wurde die Flüssigkeit vom Quecksilber abgossen, mit Schwefelsäure angesäuert und einmal aufgeköcht, um die etwa gebildete Oxysäure in das Lacton zu verwandeln. Dann liefs ich erkalten, setzte kohlensaures Kalium bis zur alkalischen Reaction hinzu und schüttelte wiederholt und anhaltend mit Aether aus. Der Aether hinterliefs beim Abdestilliren eine farblose Flüssigkeit, die, nach dem Entwässern mit kohlensaurem Kalium, sofort ganz constant bei 206° siedete.

Diese Verbindung war das gewünschte Caprolacton.

0,1838 g gaben 0,4254 CO₂ und 0,1416 H₂O.

	Berechnet für C ₆ H ₁₀ O ₂	Gefunden
C	63,16	63,12
H	8,77	8,54.

Der Vorgang bei der Bildung des Lactons ist folgender :
Die β -Acetoisobuttersäure lagert zwei Wasserstoffatome an, es bildet sich das Natriumsalz der α -Methyl- γ -Oxyvaleriansäure, aus welchem Schwefelsäure eine unter Wasserabspaltung vollständig in das Lacton übergehende Oxysäure frei macht :

Die Constitution der β -Acetoisobuttersäure kann durch ihre Entstehung als bewiesen angesehen werden und folglich kann auch die Constitution der durch Wasserstoffanlagerung aus ihr erhaltenen Oxysäure einem Zweifel nicht unterliegen. Die Hydroxylgruppe befindet sich mithin hier in der γ -Stellung. Der Umstand nun, daß die Oxysäure, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, unbeständig ist und unter Wasserabspaltung in den neutralen Körper, das Lacton, übergeht, ist eine neue werthvolle Bestätigung der Annahme, daß die γ -Stellung für die Lactonbindung und mithin vier Kohlenstoffatome für den Lactonring erforderlich sind. Zwei von den vier Kohlenstoffatomen sind im vorliegenden Fall mit je einer Methylgruppe als Seitenkette versehen. Das Lacton ist symmetrisch und kann zum Unterschied von seinen bisher bekannten Isomeren als *symmetrisches Caprolacton* bezeichnet werden.

In einer Kältemischung von -17° blieb das Lacton noch flüssig, es gleicht darin dem isomeren, bei 220° siedenden Lacton der normalen Capronsäure, während das Isocapro-lacton aus der Terebinsäure bis $+7^{\circ}$ noch fest ist. Es siedet ganz constant bei 206° , löst sich in 20 bis 25 Volumen Wasser und scheidet sich beim Erwärmen seiner kalt gesättigten Lösung zum Theil wieder aus, um sich gegen 80° wieder klar zu lösen, zeigt also auch in dieser Beziehung ein übereinstimmendes Verhalten mit den anderen Lactonen, die sich nicht in jedem Verhältniß in Wasser lösen.

Beim Kochen mit Basen liefert es die Salze der

α -Methyl γ -Oxyvaleriansäure.

Das Baryumsalz wurde aus dem Lacton durch dreistündiges Kochen mit Barytwasser am Rückflusskühler dargestellt. Von dem durch Kohlensäure gefällten überschüssigen Baryt wurde abfiltrirt, die Lösung auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen verdampft und dann unter den Exsiccator gebracht. Es blieb ein hellgelber, allmählich zu einer festen glasartigen Masse erstarrender Syrup zurück. Dieser wurde in absolutem Alkohol gelöst, doch auch aus der alkoholischen Lösung schied sich das Salz nach dem freiwilligen Verdunsten nur amorph wieder ab. Mit Ausnahme des sich aus alkoholischer Lösung in kleinen weißen Krystallen abscheidenden, aus dem Isoçaprolacton erhaltenen Baryumsalzes zeigen sämmtliche bisher bekannten Baryumsalze dieser Klasse von Oxyssäuren das geschilderte Verhalten.

0,7334 g des bei 60° getrockneten Salzes gaben 0,4323 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₆ H ₁₁ O ₅) ₂ Ba	
Ba	34,34	34,66.

Der Mehrgehalt an Baryum ist zurückzuführen auf eine theilweise Zersetzung des Salzes auf dem Wasserbade und unter dem Exsiccator. Es tritt hierbei schwacher Lactongeruch unter Ausscheidung von Spuren kohlen-sauren Baryums auf.

Beim Erhitzen über 60° trat Zersetzung des Salzes ein.

Das Silbersalz der Oxysäure wurde aus der concentrirten Lösung des Baryumsalzes durch Ausfällen mit salpetersaurem Silber (1 : 3), als ein weißer leicht löslicher und sich leicht schwärzender Niederschlag erhalten. Als dieser in wenig warmem Wasser gelöst wurde, überzog sich die klare Flüssigkeit im Exsiccator mit einer dünnen grauen Membran, welche die weitere Verdunstung verhinderte und sich nach dem Durchstoßen immer in kurzer Zeit wieder erneuerte.

Ich habe das Salz nicht analysirt.

2) β -Methylvalerolacton,

Dieses Lacton sollte durch Anlagerung von Wasserstoff an die β -Acetobuttersäure dargestellt werden. Der zur Gewinnung dieser Säure erforderliche α -Methylacetsuccinsäureäther wurde aus dem Acetsuccinsäureäther und Jodmethyl dargestellt, da nach Krefsnier's *) Angaben die Bildung aus Methylacetessigäther und Chloressigäther nicht empfehlenswerth ist. Den Acetsuccinsäureäther stellte ich nach Conrad's **) Angaben aus Acetessigäther und Chloressigäther dar. Der Ester siedet nach Conrad zwischen 254 und 256°, mir gelang es indessen nicht, trotz mehrfacher Darstellung, einen constanten Siedepunkt zu erzielen, gleichgültig, ob der Aether vor der Rectification sorgfältig entwässert, oder nach der bei den anderen Aethern mit Erfolg angewandten Methode ohne vorheriges Trocknen destillirt worden war.

*) Diese Annalen **192**, 135.

) Daselbst **192, 153.

Außerdem trat sowohl bei dem vorher sorgfältig entwässerten, als auch bei dem nicht entwässerten Theil des Aethers stets die im vorigen Abschnitt beschriebene Alkoholabspaltung ein, selbst nachdem die einzelnen Fractionen schon vier- bis fünfmal durchdestillirt worden waren.

Von der Unmöglichkeit überzeugt, den Acetsuccinsäureäther ohne grossen Verlust zu destilliren, setzte ich in der Folge sofort nach dem Abdestilliren des Alkohols und dem Abfiltriren vom Kochsalz die neue berechnete Menge Natriumalkoholat und etwas mehr als die berechnete Menge Jodmethyl hinzu. Der so erhaltene α -Methylacetsuccinsäureäther zersetzte sich gleichfalls zum grossen Theil beim Destilliren; absolut unmöglich war es, ihn von dem etwa noch unmethylirten Theil des Acetsuccinsäureäthers vollständig zu trennen, da die Siedepunkte beider Aether nur um wenige Grade differiren und sich nach meiner Erfahrung überhaupt nicht genau bestimmen lassen.

Es war daher schon vorauszusehen, daß neben dem erwarteten Caprolacton das nächst niedere Homologe, das Valerolacton, entstehen würde, doch hoffte ich, die ohne jede Zersetzung siedenden Lactone durch Destillation trennen zu können.

Später unterblieb daher auch die Destillation des α -Methylacetsuccinsäureäthers, da sie nur die Ausbeute verschlechterte, meinem Zweck aber nichts nützen konnte.

Der Aether wurde sofort nach dem Abdestilliren des Alkohols und dem Abfiltriren vom Jodnatrium mit Salzsäure verseift und die so erhaltene nicht krystallisirende β -Acetobuttersäure mit Natriumamalgam in derselben Weise behandelt, wie es im vorhergehenden Abschnitt bei der β -Acetisobuttersäure beschrieben ist. Die vom Quecksilber abgossene, mit Schwefelsäure angesäuerte und am Rückfluskühler bis zum Sieden erhitzte Lösung wurde nach dem

Erkalten mit kohlensaurem Kalium alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine klare, gelblich gefärbte neutrale Flüssigkeit zurück. Dieselbe wurde entwässert und destillirt, zeigte aber keinen constanten Siedepunkt. Das Quecksilber (ganz im Dampf) stieg während der Destillation von 205 bis 212°, die Hauptmenge ging von 209 bis 211° wasserhell über. Dies Verhalten wiederholte sich, als ich das Lacton noch einmal auf dieselbe Weise darzustellen versuchte. Die zwischen 209 und 211° übergegangene Fraction wurde in einer Kältemischung von — 22° nicht fest. Eine Verbrennung gab folgende Zahlen :

I. 0,1783 g gaben 0,4040 CO₂ und 0,1373 H₂O.

Das zwischen 209 und 211° Uebergegangene wurde noch einmal destillirt und von dem bei 210° aufgefangenen Theil eine Analyse gemacht.

II. 0,1418 g gaben 0,3215 CO₂ und 0,1113 H₂O.

	Berechnet für C ₆ H ₁₀ O ₂	Gefunden		Berechnet für C ₆ H ₈ O ₂
		I.	II.	
C	63,16	61,81	61,84	60,00
H	8,77	8,56	8,74	8,00.

Die Analysen ergaben also die Bestätigung der oben ausgesprochenen Vermuthung. Ich versuchte nun, durch Eintragen von mehr als der theoretischen Menge Natrium und der für das Natrium berechneten Menge Jodmethyl den Acet-succinsäureäther vollständig zu methyliren.

4,5 g Natrium wurden in 54 g absolutem Alkohol gelöst, hierzu wurden 26 g Acetsuccinsäureäther gegeben und durch einen Tropftrichter nach und nach etwas mehr als die für das Natrium berechnete Menge Jodmethyl zugesetzt. Das Product wurde dann in der vorher geschilderten Weise behandelt. Das so erhaltene Lacton ging ebenfalls zwischen 205 und 212° über, es wurde mehrfach durchfractionirt und von

Grad zu Grad aufgefangen. Ich erhielt so sechs verschiedene Fractionen, von denen die von 205 bis 206° und die von 209 bis 210° die bedeutendsten waren. Von diesen beiden Fractionen wurden Analysen gemacht.

Fraction 209 bis 210° :

I. 0,1869 g gaben 0,4262 CO₂ und 0,1518 H₂O.

Fraction 205 bis 206° :

II. 0,2808 g gaben 0,6158 CO₂ und 0,2297 H₂O.

III. 0,1448 g „ 0,3174 „ „ 0,1192 „

	Berechnet für C ₈ H ₁₀ O ₂	Gefunden			Berechnet für C ₈ H ₈ O ₂
		I.	II.	III.	
C	63,16	62,17	59,79	59,80	60,00
H	8,77	9,04	9,03	9,12	8,00
O	28,07	—	—	—	32,00.

Die Ausbeute an Caprolacton war durch die Anwendung von überschüssigem Natrium und Jodmethyl gröfser geworden, aber, wie die Analysen zeigen, hatte sich immer noch ziemlich viel Valerolacton gebildet; ein Beweis, dafs auch jetzt noch ein Theil des Acetsuccinsäureäthers unverändert geblieben war. Die Trennung der beiden Lactone durch Destillation ist natürlich unausführbar. Die technische Schwierigkeit, die sich der Reindarstellung des Methylacetsuccinsäureäthers entgegenstellt, wird sich gewifs überwinden lassen. Für unsere Zwecke kam es zunächst nicht darauf an, uns genügte es zu wissen, dafs auch auf diesem Wege Lactone entstehen, die sich von den einfacher constituirten nicht wesentlich unterscheiden.

2) Ueber ein neues Hepto- und Octolacton;

von Sidney Young.

1) α -Aethylvalerolacton,

Diese Verbindung wurde durch Anlagerung von Wasser-