chemischen Verhalten verursacht. Um so unverständlicher bleibt danach das ganz abweichende Verhalten des Cumarins, zumal da der von Hochstetter beobachtete glatte Uebergang des Melilotsäureanhydrids in Cumarin und andererseits die Beobachtung von Dr. Ebert, daß die Orthocumarsäure auch bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ in Cumarin und Wasser gespalten werden kann, kaum einen Zweifel läßt, daß das Cumarin als das δ -Lacton der Orthocumarsäure aufzufassen sei.

An die Untersuchung der Lactone schliesse ich dann mehrere Arbeiten über Lactonsäuren an. Durch die von Herrn Frost beobachtete glatte Spaltung der Terebinsäure in Bernsteinsäure und Aceton wird die Constitution dieser Säure, wie sie sich mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit aus unseren früheren Arbeiten ergab, wohl endgültig festgestellt. Die genauere Untersuchung von Wreden's sogenanntem Oxycamphersäureanhydrid, welche Herr Woring er ausgeführt hat, zeigt die Richtigkeit der von mir schon vor 10 Jahren *) ausgesprochenen Ansicht, daß diese Verbindung nicht, wie ihr Entdecker annahm, eine Hydroxylverbindung des Camphersäureanhydrids, sondern eine der Terebinsäure analoge Lactonsäure ist.

Die Arbeit des Herrn Röder endlich zeigt einen neuen Weg, um zu den mit der Terebinsäure homologen Lactonsäuren zu gelangen.

I. Ueber das Butyrolacton und das α -Aethylbutyrolacton; von Moehsin Beg Chanlaroff.

1) Butyrolacton.

Zur Gewinnung des Lactons wurde im Allgemeinen der von Sonne eingeschlagene Weg befolgt. Durch Einwirkung

*) Diese Annalen **172**, 151.

von Aethylenchlorhydrin auf Natriumacetessigäther wurde zunächst der Oxäthylacetessigäther bereitet :

Für die Gewinnung größerer Mengen von Aethylenchlorhydrin erwies sich die Methode von Carius als die geeignetste. 100 g Aethylenalkohol wurden mit 250 g Halbschwefel in einem Kolben am Rückflusskühler, der mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzt. Nach der Vollendung der Reaction, welche drei bis vier Tage andauerte, wurde der Kolbeninhalt mit Aether verdünnt, vom Schwefel abgossen, eine kurze Zeit mit feuchtem kohlensauren Kalium geschüttelt, der Aether abdestillirt und der Rückstand für sich rectificirt.

Das auf diese Weise dargestellte Chlorhydrin ging größtentheils bei 128° über, während ein geringer Theil von 129 bis 131° destillirte. Es wurde das bei 128 bis 131° übergegangene Product in Arbeit genommen. Die Ausbeute an diesem war sehr gut; aus 280 g Aethylenalkohol habe ich 260 g reines Aethylenchlorhydrin gewonnen, entsprechend einer Ausbeute von 72,8 pC. der theoretischen.

Zur Bereitung des Oxäthylacetessigäthers habe ich die Methode von Conrad und Limpach *) zur Darstellung substituirtter Acetessigester angewandt. Es wurden je 14,2 g Natrium in 150 g absolutem Alkohol gelöst und 80,7 g Acetessigester hinzugefügt, gleich nachher wurden 50 g Aethylen-

*) Diese Annalen 1892, 153.

chlorhydrin zugesetzt. Die Reaction tritt schon unter Erwärmung in der Kälte ein. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Chlornatrium, dessen Menge sich aber sehr langsam vermehrt. Um rascher zum Ziele zu kommen, unterstützt man die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbad; dieselbe ist dann in 20 bis 22 Stunden vollendet. Nachdem nun der Alkohol vom gebildeten Ester abdestillirt ist, wird der letztere mit absolutem Aether verdünnt und vom Chlornatrium abfiltrirt. Alsdann bleibt nach dem Verdunsten des Aethers eine braune, nach Acetessigester riechende Flüssigkeit zurück. Diese zersetzt sich bei der Destillation gegen 220°. In Folge davon war eine Reindarstellung des Esters nicht möglich und bin ich sofort zur Zersetzung desselben übergegangen. Diese wurde zuerst mit Kalilauge in wässriger und alkoholischer Lösung vorgenommen. Ich habe aber gefunden, daß die Ausbeute dabei sehr schlecht ist und schmierige, die Untersuchung erschwerende Zersetzungsproducte sich bilden.

Ich versuchte darauf die Verseifung mit Salzsäure vom Verhältniß 1 : 4; 1 : 2; 1 : 1 vorzunehmen, aber es zeigte sich, daß sich dabei stets viel Kohlensäure entwickelte und die Spaltung vorwiegend in anderer Weise stattfand, weshalb die Ausbeute an Lacton sehr schlecht war. Die beste Ausbeute erhielt ich beim Verseifen mit einer concentrirten Lösung von Barythydrat.

Etwa die $1\frac{1}{2}$ fache Menge des zur Verseifung theoretisch erforderlichen Barythydrats wurde in einem Kolben mit Rückfluskühler in möglichst wenig Wasser gelöst und der Oxäthylacetessigester mittelst eines Tropftrichters nach und nach zu der siedenden Lösung zugegeben. Nachdem der ganze Ester zugesetzt war, wurde die Flüssigkeit noch eine Stunde im Sieden erhalten, nachher in eine Schale gebracht und unter Ersetzung des verdampfenden Wassers noch 2 bis 3 Stunden

gekocht, um das bei der Verseifung etwa gebildete Keton zu verjagen.

Nachdem darauf das überschüssige Barythydrat durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und das Filtrat bis zur Syrupconsistenz eingedampft war, wurde dasselbe zur Entfernung anderer Zersetzungsproducte so lange mit Aether ausgeschüttelt, als noch etwas in diesen überging, dann durch Erwärmen der zurückgebliebene Aether aus der Lösung entfernt, das Baryum mit Schwefelsäure möglichst genau ausgefällt, das schwefelsaure Baryum abfiltrirt und das Filtrat sofort oftmals mit Aether ausgeschüttelt. Nachher wird $\frac{3}{4}$ der Flüssigkeit abdestillirt und der Rückstand wieder mit Aether ausgeschüttelt, das Destillat für sich ebenfalls durch Abdestilliren auf $\frac{1}{4}$ eingengt und mit Aether extrahirt u. s. w., bis keine merkliche Quantität von Lacton mehr in den Aether übergeht.

Da das Butyrolacton außerordentlich leicht in Wasser löslich ist, läßt es sich aus viel Wasser nur sehr schwer mit Aether extrahiren und man muß in jedem Fall 20 bis 30 Mal mit Aether ausschütteln, um eine befriedigende Ausbeute zu erhalten.

Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende, stark nach Essigsäure riechende Product wurde der fractionirten Destillation unterworfen, wobei zuerst Wasser und Essigsäure übergingen, dann folgte ein geringer Theil zwischen 150 und 190°, während von 190 bis 220° der größte Theil des Productes überging, unter Hinterlassung einer dicken, bräunlich gefärbten, stark sauer reagirenden Flüssigkeit, deren größter Theil von 220 bis 300° destillirte *). Durch wiederholtes

*) Diese Nebenproducte bilden einen braunen, schwerflüssigen, stark sauer reagirenden Syrup. Sie wurden mit Barythydrat 3 bis 4 Stunden gekocht, das überschüssige Baryum durch Ein-

Fractioniren der von 150 bis 190° und von 190 bis 220° übergegangenen Anthelle gelang es, den größten Theil derselben als farblose, von 200 bis 205° siedende, sauer reagirende Flüssigkeit zu gewinnen. Dieselbe wurde mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kalium alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers auf dem Wasserbad wurde das Lacton mit geglühtem kohlensauren Kalium sorgfältig getrocknet und rectificirt. Unter Hinterlassung eines unerheblichen Rückstandes ging fast die ganze Menge der Flüssigkeit von 201 bis 203° über. Eine Verbrennung der so erhaltenen neutral reagirenden Flüssigkeit ergab folgendes Resultat.

0,2105 g gaben 0,4246 CO₂ und 0,1340 H₂O.

leiten von Kohlensäure entfernt und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Es blieb ein braungefärbter Syrup zurück, welcher bei weiterem Erhitzen zu einer gummiartigen Masse erstarrte, aber selbst nach monatelangem Stehen im Vacuum nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Er war hygroscopisch und in absolutem Alkohol unlöslich.

Eine Baryumbestimmung der bei 120° getrockneten Masse gab folgende Zahlen :

0,2790 g Substanz gaben 0,1760 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₄ H ₇ O ₃) ₂ Ba	
Ba	39,14	37,1.

Der Baryumbestimmung und den sonstigen Eigenschaften nach ist dieser braune Syrup von dem Lacton und der γ -Oxybuttersäure durchaus verschieden.

Sonne erhitzte das Product, welches er aus seinem Ester durch Kochen mit Barythydrat, Zersetzen des gebildeten Salzes mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether erhalten hatte, auf dem Wasserbad, um es von Aether, Wasser und Essigsäure zu befreien. Da die γ -Oxybuttersäure dabei in Wasser und das Lacton zerfällt und das Lacton für sich und ebenso mit Wasserdämpfen flüchtig ist, so hat Sonne durch Erhitzen seines Products das Lacton fast gänzlich verloren und nur diese braunen hochsiedenden Nebenproducte zurückbehalten.

	Berechnet für $C_4H_6O_2$	Gefunden
C	55,81	55,01
H	6,98	7,08.

Wie man sieht, war das Lacton noch nicht vollkommen rein; deshalb kochte ich dasselbe von Neuem 3 bis 4 Stunden lang mit Barythydrat, entfernte das überschüssige Baryum durch Einleiten von Kohlensäure und dampfte das Filtrat auf dem Wasserbad bis zum Festwerden des Salzes ein. Dann wurde die Masse zu Pulver zerrieben und mit absolutem Alkohol bei Siedehitze digerirt. Das γ -oxybuttersaure Baryum bleibt ungelöst zurück; es wird im Luftbad von Alkohol befreit, in wenig Wasser aufgelöst und das Baryum möglichst genau mit Schwefelsäure gefällt. Nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryums wird die Flüssigkeit eine kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht, nach dem Erkalten mit kohlensaurem Kalium alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Darauf wird der Aether entfernt und das Lacton mit ge-
glühtem kohlensauren Kalium getrocknet und rectificirt. Fast die ganze Menge des so erhaltenen Lactons ging bei 202 bis 203° über.

Da das Lacton, wie schon erwähnt, in Wasser außerordentlich leicht löslich ist und deshalb mit Aether nur schwer extrahirt werden kann, so sind bei diesem Verfahren der Reinigung grofse Verluste unvermeidlich. Eine Analyse des so gereinigten Lactons gab folgendes Resultat :

0,3276 g gaben 0,6680 CO_2 und 0,2090 H_2O .

	Berechnet für $C_4H_6O_2$	Gefunden
C	55,81	55,63
H	6,98	7,09.

Der Siedepunkt und die procentische Zusammensetzung der Verbindung stimmen genau mit dem Saytzeff'schen Butyrolacton überein.

Der Oxäthylacetessigester spaltet sich demnach beim Kochen mit Barytwasser nach der Gleichung :

und die aus dem Barymsalz mit verdünnter Schwefelsäure freigemachte γ -Oxybuttersäure zerfällt beim Erhitzen vollständig in Lacton und Wasser :

Das Butyrolacton ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von vollkommen neutraler Reaction, welche bei 202 bis 203° siedet, bei — 17° nicht fest wird und den charakteristischen Lactongeruch besitzt. Es ist ebenso wie das Valerolacton mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar und scheidet sich aus der nicht zu verdünnten wässerigen Lösung durch Zusatz von kohlensaurem Kalium als Oelschicht ab. In dieser Beziehung verhält es sich wie alle bis jetzt bekannten Lactone.

Dasselbe ist, wie alle bis jetzt bekannten Lactone, mit Wasserdämpfen flüchtig und giebt langsam beim Kochen seiner wässerigen Lösung mit kohlensauren Salzen, rascher beim Kochen mit Barythydrat die Salze der γ -Oxybuttersäure.

Die reine γ -Oxybuttersäure läßt sich aus ihrem Barymsalz durch unvollständiges Zersetzen desselben mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether darstellen. Sie ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei — 17° nicht fest wird und sich klar in Wasser auflöst. Bei niedriger Temperatur ist sie beständig, aber bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt sie langsam, beim Erwärmen rascher in Lacton und Wasser. Eine Portion der auf obige Weise erhaltenen Säure zerfiel schon beim Ver-

dunsten des Aethers auf dem Wasserbad grossentheils in das Lacton, denn nach dem Verdunsten des Aethers und Auflösen des stark sauer reagirenden Rückstandes in Wasser konnte man, beim Sättigen der Lösung mit kohlensaurem Kalium unter Abkühlung, eine grosse Menge Lacton abscheiden, während keine Abscheidung eines Oels stattfand, wenn der Aether nicht in der Wärme, sondern bei gewöhnlicher Temperatur durch Ueberleiten eines Luftstroms verdunstet wurde. Bei der Destillation zerfällt sie vollständig in Lacton und Wasser.

Die γ -Oxybuttersäure ist wie alle Oxyssäuren eine **starke Säure**. Mit Basen, ebenso mit allen Carbonaten giebt sie **leicht Salze**.

Da die Salze dieser Säure von Saytzeff eingehend untersucht wurden, so habe ich nur das Baryumsalz näher studirt.

γ -Oxybuttersaures Baryum. — Das Lacton wurde mit Baryhydrat im Ueberschufs 3 bis 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nachdem das überschüssige Baryum durch Einleiten von Kohlensäure entfernt war, wurde das Filtrat bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Dieser Syrup wird selbst bei monatelangem Stehen unter dem Exsiccator nicht krySTALLINISCH, sondern er liefert eine farblose harte gummiartige Masse. Dieseibe ist hygroskopisch und in absolutem Alkohol unlöslich. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung des Baryumsalzes auf dem Wasserbad scheidet sich immer kohlensaures Baryum in kleiner Menge ab, was auf eine geringe Zersetzung des Baryumsalzes in seiner wässerigen Lösung hindeutet. Das trockene Salz dagegen ist vollkommen beständig und erleidet auch bei stundenlangem Erhitzen im Luftbad auf 120° keine Zersetzung.

Um das Baryumsalz rein und frei von kohlensaurem Baryum

zu erhalten, ist es nöthig die möglichst concentrirte Lösung desselben zu filtriren und schnell unter stetem Umrühren auf dem Wasserbad bis zum Festwerden einzudampfen. Dann scheiden sich nur Spuren von kohlensaurem Baryum ab und das Salz ist fast trocken, so dafs es im Luftbad schon nach kurzer Zeit constantes Gewicht annimmt.

Eine Baryumbestimmung gab folgende Zahlen :

0,2055 g bei 120° getrocknet gaben 0,1400 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₄ H ₇ O ₂) ₂ Ba	
Ba	39,94	40,06.

Verhalten des Butyrolactons gegen Wasser.

Das Lacton wurde mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt; nach eintägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur zeigte die Flüssigkeit noch keine saure Reaction, wohl aber nach mehreren Tagen. Beim Kochen des Lactons mit Wasser tritt schon nach 1 bis 2 Stunden saure Reaction ein. Wird das Kochen längere Zeit fortgesetzt, so erfolgt die Säurebildung bis zu einem bestimmten Grad, über welchen hinaus auch bei anhaltendem Kochen kein Lacton mehr in Säure überzuführen ist. Die Säurebildung geht erst wieder weiter vor sich, wenn man die entstandene Säure mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, das Lacton mit Aether ausschüttelt und von Neuem mit Wasser kocht.

Um über den ganzen Gang der Säurebildung und über die entstandene Menge derselben näheren Aufschluß zu erhalten, wurde folgender Versuch angestellt :

0,95 g Lacton wurden in 100 cbcm Wasser gelöst (bei dieser Verdünnung liefs sich das Lacton noch durch Sättigen mit kohlensaurem Kalium unter Abkühlung in deutlich erkennbaren Oeltröpfchen abscheiden, während dies nach zweistündigem Kochen nicht mehr möglich war) und am Rück-

flussskühler gekocht. In bestimmten Intervallen wurden je 5 cbcm der Lösung entnommen und darin die gebildete Säure durch Titrieren mit Natronlauge bestimmt.

10 cbcm Natronlauge entsprachen 2,2 cbcm Oxalsäurelösung (12,8 g $C_2H_2O_4 + 2 H_2O$ zu 1000 cbcm Wasser, d. i. = $\frac{1}{5}$ Normallösung).

- I. Nach 2 Stunden : 5 cbcm Lösung erforderten 1 cbcm Natronlauge. Es waren also 0,076 g = 8,0 pC. des angewandten Lactons in Säure verwandelt.
- II. Nach 5 Stunden : 5 cbcm Lösung erforderten 1,7 cbcm NaOH, entsprechend 0,129 g = 13,6 pC. Lacton.
- III. Nach 7 Stunden : 5 cbcm Lösung erforderten 2,1 cbcm NaOH, entsprechend 0,159 g = 16,8 pC. Lacton.
- IV. Nach 8 Stunden : 5 cbcm erforderten 2,3 cbcm NaOH, entsprechend 0,174 g = 18,4 pC. Lacton.
- V. Nach 10 Stunden : 5 cbcm erforderten 2,5 cbcm NaOH, entsprechend 0,190 g = 20,0 pC. Lacton.
- VI. Nach 12 Stunden : 5 cbcm erforderten 2,6 cbcm NaOH, entsprechend 0,198 g = 20,8 pC. Lacton.
- VII. Nach 14 Stunden : 5 cbcm erforderten 2,6 cbcm NaOH, entsprechend 0,198 g = 20,8 pC. Lacton.

Das Butyrolacton verhält sich also gegen Wasser dem δ -Caprolacton sehr ähnlich. Es geht beim Kochen seiner wässrigen Lösung unter Wasseraufnahme in γ -Oxybuttersäure über, da diese aber beim Kochen ihrer Lösung sich wieder in Lacton und Wasser spaltet, so muß, wie bei allen Dissociationen, sich ein Gleichgewichtszustand herstellen. Dieser ist unter den obigen Versuchsbedingungen, wie man sieht, erreicht, sobald $\frac{1}{5}$ des vorhandenen Lactons in Säure umgewandelt ist.

2) α -Aethylbutyrolacton.

Dieses Lacton wurde in ähnlicher Weise, wie das Butyrolacton, durch Einwirkung von Aethylenchlorhydrin auf Natriumäthylacetessigester dargestellt. Dabei kam es zunächst vor Allem darauf an, ganz reinen Aethylacetessigester zu bereiten,

weil bei einer Verunreinigung desselben mit Acetessigester gleichzeitig Butyrolacton gebildet werden mußte und eine Trennung dieses vom Aethylbutyrolacton voraussichtlich kaum möglich sein würde.

Bei der Darstellung des Aethylacetessigesters habe ich mich an die Angaben von Conrad und Limpach *) gehalten. Die Reaction verläuft jedoch nicht so schnell wie danach anzunehmen ist, sondern ist erst nach 16stündigem Erwärmen beendet und die Ausbeute ist eine bedeutend geringere. Aus 130 g Acetessigester habe ich 115 g von bei 190 bis 198° übergehendem Aethylacetessigester gewonnen. Derselbe wurde zum zweiten Male nach Miller **) mit schwefelsaurem Natrium getrocknet und rectificirt. Es wurden 100 g von bei 195 bis 198° siedendem Aethylacetessigester gewonnen, welcher zur Darstellung des Lactons benutzt wurde.

Um den Oxäthyl-Aethylacetessigester zu erhalten, wurden in kleinen Portionen je 5,8 g Natrium in 70,0 g absoluten Alkohols aufgelöst, 40,0 g Aethylacetessigester und darauf sofort 20,4 g Aethylenchlorhydrin zugesetzt. Die erste Abscheidung von Chlornatrium geht in der Kälte fast momentan vor sich, indem die Flüssigkeit sich erwärmt; jedoch vermehrt sich dessen Menge nur langsam und die Reaction muß durch Erhitzen auf dem Wasserbad unterstützt werden; auch dann geht sie nur langsam vor sich und ist erst in 25 bis 30 Stunden vollendet. Nach dem Abdestilliren des Alkohols blieb eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit zurück. Diese wurde mit absolutem Aether versetzt und vom Chlornatrium abfiltrirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde eine kleine Menge des Esters der Destillation unterworfen, da hierbei aber Zer-

*) Diese Annalen **199**, 153.

) Daselbst **200, 281.

setzung eintrat, wurde der rohe Ester ohne weitere Reinigung direct weiter verarbeitet und dabei dasselbe Verfahren angewendet, wie beim Oxäthylacetessigester. Die $1\frac{1}{2}$ fache Menge des zur Verseifung des Esters erforderlichen Barythydrats wurde in wenig Wasser gelöst und in einen Kolben gebracht, durch dessen Hals aufser dem Kühlerrohr noch ein Tropftrichter führte. Der Ester wurde in die siedende Lösung des Barythydrats getropft. Die Verseifung ging ziemlich schnell vor sich. Es schied sich jedoch viel kohlensaures Baryum ab, so dafs der Kolbeninhalt breiartig und das weitere Kochen unnöthig wurde. Nachdem die ganze Menge Ester zugesetzt war, wurde die Flüssigkeit vom kohlensauren Baryum abfiltrirt und das Filtrat noch 2 bis 3 Stunden am Rückflufskühler gekocht. Nachher wurde die Flüssigkeit in eine offene Schale gebracht und unter Ersetzung des verdampfenden Wassers noch einige Stunden über freiem Feuer gekocht, um das bei der Reaction etwa entstandene Keton zu entfernen. Dann wurde das Baryum durch Einleiten von Kohlensäure gefällt, die Flüssigkeit vom kohlensauren Baryum abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft. Das Gemenge der Baryumsalze wurde in wenig Wasser aufgelöst, mit Schwefelsäure zersetzt und dann die Flüssigkeit vom schwefelsauren Baryum abfiltrirt. Das Filtrat geht dabei trübe durch, doch rührt die Trübung nicht von schwefelsaurem Baryum, sondern von dem schwer in Wasser löslichen α -Aethylbutyrolacton her. Man sieht sogar, wenn nicht zu viel Wasser genommen war, grofse Oeltropfen vom Lacton an der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen. Nach dem Auswaschen des Rückstandes mit Wasser wird das Filtrat mit Aether extrahirt. In Folge der Schwerlöslichkeit des Lactons genügt ein 6 maliges Ausschütteln mit Aether, um fast die gesamte Menge des Lactons zu erhalten. Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wurde einer fractionirten

Destillation unterworfen; es gingen bis 110° etwas Aether, Wasser und Essigsäure, von 110 bis 130° Essigsäure, von 130 bis 170° Essigsäure und etwas Buttersäure über; von 170 bis 210° destillirte eine geringe Menge, dagegen von 210 bis 220° der größte Theil des Products; es blieb ein unerheblicher brauner Rückstand. Durch wiederholtes Fractioniren der Antheile von 170 bis 210° und von 210 bis 220° gelang es, den größten Theil als eine von 214 bis 218° siedende, schwach sauer reagirende Flüssigkeit zu gewinnen. Sie wurde mit einer verdünnten Lösung von kohlen-saurem Kalium alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Entfernen des Aethers wurde mit geglühtem kohlen-saurem Kalium getrocknet und rectificirt. Es ging zuerst etwas Aether über, dann stieg der Siedepunkt bis 214°; von 214 bis 215° gingen einige Tropfen, dagegen bei 215° der größte Theil und von 215 bis 216° unter Hinterlassung eines unbedeutenden Rückstands ein geringer Theil der Flüssigkeit über.

Das so erhaltene Lacton war nicht ganz rein, denn es löste sich in Wasser nicht vollkommen klar auf, sondern es blieb eine geringe Trübung, was das Vorhandensein irgend einer fremden Substanz vermuthen liefs. Um das Lacton ganz rein zu erhalten, wurde es 3 bis 4 Stunden mit überschüssigem Barythydrat gekocht, dann das Baryum durch Einleiten von Kohlensäure gefällt und das Filtrat auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft. Darauf wurde das Baryumsalz gepulvert und mit heißem absolutem Alkohol, in welchem es, wie durch einen besonderen Versuch festgestellt war, schwer löslich ist, digerirt, das Salz auf ein Filter gebracht und lange Zeit mit kaltem absolutem Alkohol nachgewaschen. Um es vom Alkohol vollständig zu befreien, wurde es im Luftbad bei 100° getrocknet. Dann wurde das Baryumsalz in wenig Wasser gelöst, das Baryum wieder mit Schwefel-

säure gefällt und nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryums das Filtrat eine kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit kohlensaurem Kalium alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt, der Rückstand mit geglühtem kohlensaurem Kalium getrocknet und rectificirt.

Es ging fast die ganze Menge der Flüssigkeit ohne Hinterlassung irgend eines Rückstands constant bei 215° über.

Die Analyse ergab die von der Formel des Aethylbutyrolactons $C_6H_{10}O_2$ verlangten Zahlen.

0,2470 g gaben 0,5710 CO_2 und 0,1960 H_2O .

	Berechnet für $C_6H_{10}O_2$	Gefunden
C	63,16	63,06
H	8,77	8,83.

Dem Aethylbutyrolacton kommt die Formel :

zu, denn es bildet sich aus dem Aethylacetessigester durch folgende Prozesse :

Die α -Aethyl- γ -oxybuttersäure aber zerfällt beim Freiwerden aus ihrem Baryumsalz in das Lacton und Wasser :

Das Aethylbutyrolacton ist eine farblose, leicht bewegliche und aromatisch riechende Flüssigkeit, die ohne Zersetzung constant bei 215° siedet und vollkommen neutral reagirt. Bei -17° bleibt dasselbe noch flüssig. Sein spezifisches

Gewicht wurde bei $16^{\circ} = 1,0348$ gefunden. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, dagegen löst es sich erst in dem 10 bis 11 fachen Volumen Wasser bei 0° vollkommen klar auf. Beim Eintauchen seiner wässerigen Lösung in warmes Wasser bildet sich sofort eine milchige Trübung, bei 80 bis 90° verschwindet dieselbe und beim Erkalten erscheint sie wieder; bei 0° wird die Flüssigkeit wieder vollkommen klar. Diese Reaction ist so empfindlich, dafs in der klaren wässerigen Lösung des Lactons schon durch die Wärme der Hand die Trübung hervorgebracht wird. Wird mehr Wasser genommen als für die Lösung des Lactons nöthig ist, so tritt die Trübung nur noch schwer ein und bei dem Verhältnifs $1 : 15$ ist dieselbe gar nicht mehr hervorzubringen. In dieser Beziehung verhält sich das α -Aethylbutyrolacton gerade so, wie alle bis jetzt bekannten, mit Wasser nicht in jedem Verhältnifs mischbaren Lactone.

Die wässerige Lösung des Lactons ist vollkommen neutral und durch Zusatz von kohlensaurem Kalium wird aus ihr das Lacton als Oel abgeschieden; es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und giebt beim Kochen mit kohlensauren Salzen, rascher beim Kochen mit Barythydrat die Salze der α -Aethyl- γ -oxybuttersäure.

Die reine Säure, welche durch unvollständiges Zersetzen ihres Baryumsalzes mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen wurde, ist eine farblose, stark sauer reagirende dicke Flüssigkeit, die bei -17° nicht fest wird. Dafs sie bei niederer Temperatur beständig ist, zeigt folgender Versuch: Die Säure wurde aus dem Baryumsalz freigemacht, mit Aether ausgeschüttelt und der Aether durch Ueberleiten eines Luftstroms entfernt. Als der Rückstand dann in kaltem Wasser gelöst und die klare wässerige Lösung unter Abkühlung mit kohlensaurem Kalium gesättigt wurde, schied sich gar kein Lacton als Oelschicht ab. Bei einem analogen Versuche aber,

wo der Aether auf dem Wasserbad verjagt war, schied der Rückstand mit kohlensaurem Kalium sofort das Lacton ab. — Die wässerige Lösung der Säure bleibt, wenn sie am Rückfluskühler gekocht wird, noch stark sauer, werden jedoch vor dem Kochen ein paar Tropfen Salzsäure zugesetzt, so wird beim nachherigen Ausschütteln mit Aether ein fast neutraler Auszug gewonnen, welcher nur Lacton, aber keine Säure mehr enthält.

α-Aethyl-γ-oxybuttersaures Baryum wurde durch Kochen des Lactons mit Barythydrat gewonnen. Das Salz bleibt nach dem Entfernen des überschüssigen Baryums durch Einleiten von Kohlensäure und Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbad als ein farbloser Syrup zurück, der unter dem Exsiccator zu einer farblosen gummiartigen Masse eintrocknet. Es ist ein wenig hygroskopisch und in absolutem Alkohol schwer löslich. Beim Erkalten der heiss gesättigten alkoholischen Lösung des Salzes scheidet es sich fein krystallinisch aus. Als einige von den Krystallen in die gummiartige Masse gebracht wurden, welche schon eine Woche unter dem Exsiccator gestanden hatte, bedeckte sich nach einiger Zeit die ganze Schale mit wunderschönen resettenförmig gruppirten Krystallen. Beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung auf dem Wasserbad zersetzt sich das Salz etwas, unter Abscheidung von kohlensaurem Baryum, im trockenen Zustand dagegen ist es bei 100° noch beständig.

0,3050 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1790 BaSO₄

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₆ H ₁₁ O ₅) ₂ Ba	
Ba	34,34	34,50.

α-Aethyl-γ-oxybuttersaures Calcium wurde auf dieselbe Weise wie das Baryumsalz dargestellt. Es ist nicht hygroskopisch, in absolutem Alkohol sehr schwer, aber in Wasser leicht löslich. Dasselbe besitzt ein grosses Krystallisationsvermögen. Schon beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung

auf dem Wasserbad scheidet sich eine Krystallhaut ab und beim Erkalten erstarrt die ganze Lösung zu rosettenförmig gruppirten Krystallen.

Beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung auf dem Wasserbad zersetzt es sich in geringer Menge, wie das Baryumsalz; in trockenem Zustand kann es ohne Zersetzung bis 100° erhitzt werden; über 100° tritt jedoch Zersetzung ein.

Entfernt man in dem Augenblick, wo die Krystallabscheidung beginnt, die Lösung des Salzes vom Wasserbad, so wird dieselbe durch bloßes Umrühren mit dem Glasstab bald fest. Das so erhaltene Salz wurde auf Filtrirpapier gebracht und bei Zimmertemperatur getrocknet.

0,2740 g des lufttrockenen Salzes gaben bei 100° 0,0100 H_2O ab und lieferten 0,1200 $CaSO_4$.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_6H_{11}O_3)_2Ca$	
Ca	13,25	13,37.

Der Wassergehalt ist geringer als 1 Mol. auf 1 Mol. des Salzes.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_6H_{11}O_3)_2Ca$	
H_2O	$+ 1 \text{ Mol. } H_2O$	
	5,62	3,65.

α -Aethyl- γ -oxybuttersaures Silber. — Das Silbersalz fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu der concentrirten Lösung des Baryumsalzes als ein dicker weißer Niederschlag aus. Dieser wurde zuerst mittelst der Saugpumpe von der Mutterlauge befreit, dann zwischen Filtrirpapier gepreßt und aus wenig heißem Wasser umkrystallisirt. Auf diese Weise wurde das Salz in feinen weißen Nadeln erhalten, welche sich am Licht färben. Es ist in Wasser, besonders in heißem, leicht löslich und zersetzt sich beim Kochen seiner wässerigen Lösung etwas.

0,1096 g des bei 40 bis 50° getrockneten Salzes hinterließen beim Glühen 0,0496 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_{11}O_3Ag$	
Ag	45,19	45,25.

Verhalten des α -Aethylbutyrolactons gegen Wasser. —

Um zu sehen, ob dieses Lacton sich gegen Wasser ebenso verhält, wie das Butyrolacton, wurde ganz reines, bei 215° constant siedendes, vollkommen neutral reagirendes Lacton im Verhältniß 1 : 15 in Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach acht Tagen reagirte die Lösung noch neutral. Es wurden andererseits 2 g Lacton in demselben Verhältniß in Wasser gelöst und am Rückflusskühler gekocht. Nach 2 Stunden reagirte die Flüssigkeit sauer; jedoch war die Menge der gebildeten Säure nur gering, so daß eine ganz kleine Menge von kohlensaurem Calcium zur Neutralisation genügte.

Bei einem anderen Versuch habe ich dieselbe Menge Lacton in dem 100 fachen Volumen Wasser gelöst und eben so lange gekocht, wie vorher; nach dem Neutralisiren wurde mehr Calciumsalz erhalten, als bei dem Verhältniß 1 : 15.

Das Kochen der ersteren Lösung (1 : 15) wurde weiter fortgesetzt und je nach 5 bis 6 Stunden wurde die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, vom überschüssigen kohlensauren Calcium abfiltrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Dann wurde der Aether abdestillirt und der Rückstand wieder mit Wasser gekocht. Nachdem dieses Verfahren sieben- bis achtmal wiederholt war, wurden alle Calciumsalzlösungen zusammengebracht und auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft, wobei etwa 0,4 g eines bräunlich gefärbten Salzes erhalten wurden. Dasselbe besaß ganz genau dieselben Eigenschaften, wie das α -äthyl- γ -oxybuttersaure Calcium, welches durch Kochen des Lactons mit Calciumhydroxyd gewonnen war. Es konnte leicht von der braunen Farbe durch Digeriren mit heifsem absolutem Alkohol befreit und durch Krystallisation aus Wasser rein erhalten werden.

0,2820 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0100 Wasser
= 3,55 pC. und gaben 0,1250 CaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₆ H ₁₁ O ₅) ₂ Ca	
Ca	13,25	13,51.

Auch das Aethylbutyrolacton geht demnach bei längerem Kochen mit reinem Wasser, ähnlich wie das Butyrolacton, in die entsprechende γ -Oxysäure über, aber da die α -Aethyl- γ -Oxybuttersäure leichter in Lacton und Wasser zerfällt als die γ -Oxybuttersäure, stellt sich hier der Gleichgewichtszustand viel früher, schon nach der Umwandlung einer sehr geringen Menge von Lacton in Säure her. Sehr geringe Mengen von Salzsäure verhindern die Umwandlung des Lactons in die Säure beim Kochen mit Wasser vollständig, weil die Oxysäure beim Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure sich vollständig in das Lacton und Wasser spaltet.

2) Verhalten des Valerolactons und des Isocapro lactons gegen Wasser und Jodwasserstoff;

von Moritz Rühlmann und Rud. Fittig.

Das in der vorstehenden Abhandlung beschriebene Verhalten des Butyro- und Aethylbutyrolactons gegen siedendes Wasser war früher nur bei dem δ -Caprolacton beobachtet worden, und wir glaubten damals, daß darin ein charakteristischer Unterschied der Deltalactone von den Gammalactonen bestehe. Die weitere Verfolgung des Gegenstandes hat uns indefs gezeigt, daß auch die übrigen γ -Lactone der Fettkörperreihe ein gleiches Verhalten zeigen.

Eine Lösung von 6 g Valerolacton in der sechsfachen Menge Wasser reagierte nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur noch vollständig neutral, als sie aber nur eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht war, zeigte sie deutlich saure Reaction. Es wurden darauf Lösungen