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-

stoff an die sogenannte α -Aethyl- β -Acetopropionsäure von Thorne *) erhalten. Wie bei allen diesen Reactionen ist es zu diesem Zweck glücklicherweise nicht erforderlich, die Aethylacetopropionsäure rein darzustellen. Nach unseren Versuchen ist das eine äußerst schwierige und auf dem von Thorne eingeschlagenen Wege kaum zu lösende Aufgabe. Auch Thorne hat diese Säure unzweifelhaft nur in sehr unreinem Zustande unter Händen gehabt.

Die Reaction des α -Brombuttersäureäthers **) auf den Natriumacetessigäther verläuft regelmässig und ist nach ein- bis zweitägigem Erwärmen auf dem Wasserbad beendet. Es wurde dann der Alkohol abdestillirt, zum Rückstand Wasser gesetzt und der abgeschiedene sogenannte β -Aethylaceto-bernsteinsäureäther entwässert und destillirt. Bei der Destillation zersetzt sich indeß jedesmal ein Theil, so daß es unmöglich ist, ihn auf diese Weise rein zu erhalten. Zu den folgenden Versuchen wurde der zwischen 250 und 260° aufgefangene Theil benutzt und dieser durch Kochen mit einem Gemisch von 1 Th. concentrirter Salzsäure und 2 Th. Wasser am Rückflusskühler zersetzt ***). Sobald die Oelschicht vollständig verschwunden war, was in der Regel nach zweitägigem Erhitzen eintrat, wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand nach dem Abdestilliren des Aethers in Wasser gelöst und zur Vertreibung des noch vorhandenen Alkohols und Aethers im Wasserbad wieder zur Syrupconsistenz verdunstet.

---

*) J. chem. soc. 1881, 336; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 14, 2238.

**) Dargestellt genau so, wie der Aether der α -Brompropionsäure, siehe die vorhergehende Abhandlung, S. 31, nur mit dem Unterschied, daß, um die Bildung isomerer Brombuttersäuren zu verhindern, das Gemisch von Buttersäure und Brom nur im Wasserbad erhitzt wurde.

***). Bei allen unseren Versuchen hat sich die Zersetzung mit verdünnter Salzsäure viel besser bewährt, als die mit Alkalien. F.

Dieser Syrup schied im Exsiccator im Eisschrank nach einigen Tagen reichlich Krystalle einer neuen Säure ab, auf welche ich in der folgenden Mittheilung zurückkommen werde. Sobald die Krystalle sich nicht mehr vermehrten, wurde die flüssige Aethylacetopropionsäure durch Abgießen und Abwaschen der Krystalle mit wenig kaltem Wasser davon getrennt und ohne weitere Reinigung in wässriger Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam, anfänglich in der Kälte, nachher auf dem Wasserbad behandelt. Dann wurde die von dem Quecksilber abgeglichene Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert, kurze Zeit gekocht, nach dem Erkalten mit kohlen saurem Alkali bis zur alkalischen Reaction versetzt und anhaltend mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess beim Abdestilliren eine farblose neutrale Flüssigkeit, welche nach dem Entwässern mit kohlen saurem Kalium vollständig zwischen 218 und 220° überging. Die Analyse ergab die Formel $C_7H_{12}O_2$.

0,2556 g gaben 0,612 CO_2 und 0,218 H_2O .

	Berechnet für $C_7H_{12}O_2$	Gefunden
C	65,62	65,30
H	9,87	9,47.

Die Verbindung war demnach das erwartete Heptolacton, für welches sich aus seiner Bildungsweise die oben angenommene Constitution ergibt :

Das neue Heptolacton ist verschieden von dem früher beschriebenen *), gleicht aber in Betreff seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften diesem und den anderen bekannten Lactonen sehr. Es siedet constant bei 219,5° (Quecksilber ganz im Dampf) und erstarrt bei —18° nicht. Sein spec. Gewicht wurde bei 16° = 0,992 gefunden. Es ist ziemlich schwer löslich in Wasser. Die mit der kleinsten Menge Wasser von 0° hergestellte Lösung zeigt die bekannte Eigenschaft der Lactone, sie trübt sich schon bei 17° milchig, die Trübung nimmt mit steigender Temperatur zu, bis über 90° wieder Klärung und vollständige Lösung eintritt. Beim Erkalten dieser klaren Lösung wiederholen sich dann die gleichen Erscheinungen. Die wässrige Lösung ist vollkommen neutral und aus ihr scheidet kohlensaures Kalium das Lacton als Oelschicht ab.

Beim Kochen mit Basen liefert das Lacton die Salze der entsprechenden *Oxyheptylsäure*.

Das *Baryumsalz*, $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3)_2\text{Ba}$, hat die Eigenschaften der übrigen Baryumsalze dieser Klasse von Oxy Säuren. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und bleibt beim Verdunsten als ein dicker, allmählich erhärtender Syrup zurück; auch in absolutem Alkohol löst es sich leicht, aber auch diese Lösung hinterläßt beim freiwilligen Verdunsten im Exsiccator das Salz nur in Form eines Gummis, der später zu einer weissen porcellanartigen Masse erstarrt. Es ist nicht sehr beständig, schon beim Verdunsten der wässrigen Lösung an der Luft

*) Diese Annalen 208, 88.

scheidet sich beständig etwas kohlensaures Baryum ab und selbst das Salz, welches aus einer kalt bereiteten und im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur verdunsteten Lösung wieder gewonnen war, löste sich nachher nicht mehr vollkommen klar in Alkohol oder Wasser auf. Das trockene Salz verliert schon bei 100° rasch an Gewicht und zersetzt sich, nach dem Geruch zu urtheilen, unter Abgabe des Lactons.

0,286 g des bei 60° bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes gaben 0,1554 SO₄Ba.

	Berechnet für (C ₇ H ₁₃ O ₃) ₂ Ba	Gefunden
Ba	32,08	31,95.

Das Silbersalz, C₇H₁₃O₃Ag, fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu der concentrirten Lösung des Baryumsalzes als ein dicker käsiger weißer Niederschlag aus. Es ist leicht löslich in Wasser, besonders in warmem und krystallisirt aus der heifs gesättigten Lösung beim Erkalten. Die wässrige Lösung schwärzt sich bei Siedehitze und langsam schon in der Kälte.

0,1166 g gaben 0,0495 Ag.

	Berechnet für C ₇ H ₁₃ O ₃ Ag	Gefunden
Ag	42,69	42,49.

Die freie Oxyheptylsäure ist nicht darstellbar, weil sie beim Freiwerden aus ihren Salzen schon bei gewöhnlicher Temperatur größtentheils in Wasser und das Lacton zerfällt. Wird die kalte Lösung des Silbersalzes mit Salzsäure oder die des Baryumsalzes mit Schwefelsäure ausgefällt und unmittelbar nachher filtrirt, so scheidet kohlensaures Kalium aus den Filtraten schon das Lacton als Oelschicht ab. Wenn die Lösung des Baryumsalzes bei 0° angesäuert und dann sofort mit Aether geschüttelt wird, so färbt sich ein in die ätherische Lösung gebrachter feuchter Streifen blauen Lackmuspapiers sofort roth, er bleibt aber vollkommen unverändert, wenn man die angesäuerte Lösung vor dem Ausschütteln mit Aether nur einmal bis zum Sieden erwärmt hat.

2) α -Aethyl- β -Methylvalerolacton,

Nach den ungünstigen Resultaten, welche Herr Gottstein (siehe die vorige Abhandlung) bei der nachträglichen Einführung einer Methylgruppe in den substituirten Acetylessigäther erhalten hatte, wurde zunächst der umgekehrte Weg versucht. Es wurde durch Einwirkung von Natriumäthylat und Jodmethyl auf den Acetylessigäther Methylacetessigäther bereitet, auf diesen Natriumäthylat und α -Brombuttersäureäther einwirken gelassen und überhaupt genau so verfahren, wie bei der Darstellung des eben beschriebenen Heptolactons. Die Ausbeute an Lacton aber war eine so minimale, daß ich mich entschloß, den anderen Weg einzuschlagen. Es wurde in der oben angegebenen Weise β -Aethylacetobernsteinsäureäther dargestellt und dieser ohne weitere Reinigung durch Destillation — da hierbei nur erhebliche Zersetzung stattfindet — nach dem Entwässern mit Chlorcalcium direct mit Natriumäthylat und Jodmethyl behandelt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols schied Wasser ein Oel (Methyläthylacetobernsteinsäureäther) ab, welches keinen constanten Siedepunkt besaß und sich bei der Destillation theilweise zersetzte. Das zwischen 250 und 270° Aufgefangene gab nach der Zersetzung mit Salzsäure und dem Ausschütteln mit Aether eine dickflüssige saure Masse, aus welcher sich beim Stehen reichlich Krystalle abschieden. Diese erwiesen sich als vollkommen identisch mit der bei der Darstellung des Aethylvalerolactons erhaltenen krystallisirten Verbindung. Sie sind unzweifelhaft aus Aethylacetobernsteinsäureäther entstanden, von dem ein Theil bei der Einwirkung von Natriumäthylat und Jodmethyl unverändert geblieben war (über diese krystallisirte Verbindung siehe die folgende Ab-

handlung). Die von den Krystallen abgesaugte Flüssigkeit wurde mit Natriumamalgam behandelt. Das Product wie oben beschrieben weiter behandelt, lieferte ein bei 219 bis 226° siedendes Gemenge von Hepto- und Octolacton.

Aus diesen Beobachtungen folgt, dafs eine ansehnliche Menge des Aethylacetobernsteinsäureäthers sich der Methylierung entzogen hatte. Bei einem zweiten Versuche wurde deshalb die Hälfte der theoretischen Menge von Natriumäthylat und Jodmethyl im Ueberschufs hinzugesetzt und sehr sorgfältig die vollständige Beendigung der Reaction abgewartet. Jetzt schied sich nach der Verseifung des Products (Siedepunkt 260 bis 275°) mit Salzsäure keine Spur der krystallisirten Säure mehr ab, aber das schliesslich erhaltene Lacton war doch nicht ganz einheitlich. Es ging zwischen 224 und 228° über. Bei der fractionirten Destillation siedete die Hauptmenge zwischen 226 und 227° und diese war, wie die Analyse zeigt, wenn auch nicht ganz, so doch nahezu reines Octolacton.

I. 0,2311 g gaben 0,5677 CO₂ und 0,2019 H₂O.

II. 0,1135 g „ 0,2799 „ „ 0,1016 „

	Berechnet für C ₈ H ₁₄ O ₂	Gefunden		Berechnet für C ₇ H ₁₂ O ₂
		I.	II.	
C	67,60	67,00	67,26	65,62
H	9,86	9,71	9,94	9,37
O	22,54	—	—	25,01.

Mit Ausnahme des um 7 bis 8° höheren Siedepunkts gleicht dieses Lacton in allen seinen Eigenschaften dem vorhin beschriebenen Aethylvalerolacton.

Das *Baryumsalz* der entsprechenden *Oxyoctylsäure* wurde aus den höchst siedenden Theilen, die bei der fractionirten Destillation jedesmal schliesslich noch im Destillationsgefäfs blieben, bereitet und, wie die Analyse zeigt, vollkommen rein erhalten. Es besafs die Eigenschaften fast aller

Baryumsalze dieser γ -Oxysäuren, war in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich und blieb beim freiwilligen Verdunsten der Lösungsmittel als weisse amorphe Masse zurück.

I. 0,2143 g des bei 60° getrockneten Salzes (bei 100° findet Zersetzung statt) gaben 0,1094 SO_4Ba .

II. 0,1942 g gaben 0,0988 SO_4Ba .

	Berechnet für ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_8$) ₂ Ba	Gefunden	
		I.	II.
Ba	30,11	30,02	29,91.

Das *Silbersalz* ist etwas schwerer löslich und in der Wärme etwas beständiger, als das oxyheptylsaure Salz. Es krystallisirt aus der warmen Lösung beim Erkalten.

Die freie Säure zerfällt beim Freiwerden aus ihren Salzen in das Lacton und Wasser.

3) Ueber eine eigenthümliche Zersetzung der substituirten Acetylessigäther; von Denselben.

In der vorstehenden Mittheilung ist erwähnt worden, dass bei der Zersetzung des β -Aethylacetobernsteinsäureäthers mit verdünnter Salzsäure neben der dickflüssigen Aethylaceto- propionsäure eine krystallisirte Säure erhalten wurde, die sich beim Stehen des mit Aether aus der wässerigen Lösung ausgezogenen Reactionsproducts allmählich abscheidet. Diese Säure, welche ich als *Ketolactonsäure* bezeichnen will, lässt sich sehr leicht durch Abpressen und einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser reinigen. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim langsamen Erkalten der warmen Lösung in wohlausgebildeten farblosen glänzenden Krystallen ab, welche bei 181° schmelzen.

Die Analyse ergab die Formel $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$.

I. 0,164 g gaben 0,3409 CO_2 und 0,094 H_2O .

II. 0,2669 g „ 0,5516 „ „ 0,1419 „