7) Ueber die Constitution der Lactone und ihre Bildung aus den Additionsproducten der ungesättigten Säuren ;

von *Rudolph Fittig*.

Im zweiten und dritten Theil dieser Untersuchungen *) ist eine Anzahl gebromter Säuren beschrieben worden, welche die gemeinsame Eigenschaft haben, beim Erwärmen mit Wasser und leichter und glatter noch beim Neutralisiren mit kohlen-saurem Natrium — in diesem Falle schon bei 0° — in Bromwasserstoff resp. Bromnatrium, Kohlensäure und ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu zerfallen. In den vorstehenden Arbeiten ist über eine neue Klasse solcher gebromten Säuren berichtet, welche unter den gleichen Umständen eben so leicht, ja zum Theil wenigstens noch erheblich leichter zersetzt werden, aber dabei unter einfacher Abspaltung von Bromwasserstoff resp. Brommetall in Lactone mit gleich viel Kohlenstoffatomen im Molecul übergehen. Zum erstenmale ist diese merkwürdige Reaction schon vor 7 Jahren von mir beobachtet und beschrieben worden bei meinen Untersuchungen über die Piperinsäure **), bei derjenigen Arbeit, welche die Veranlassung zu diesen umfassenden Untersuchungen über die ungesättigten Säuren war und in der das Programm der Arbeiten, die meine Schüler und mich seitdem unausgesetzt beschäftigt haben, schon klar ausgesprochen ist ***). Hier traten uns zuerst diese merkwürdigen neutralen Körper entgegen, für welche ich jetzt den Namen der *Lactone* vorge-schlagen habe; bis dahin war nur ein derartiger Körper, das

*) Diese Annalen **195**, 56 und **200**, 21.

) Dasselbst **172, 134.

***) a. a. O. S. 162.

Cumarin, bekannt, dessen Constitution als Lacton ich schon im Jahre 1868 *) gleich nach der ersten Synthese von Perkin erkannt und später gegen die Einwürfe von Perkin vertheidigt habe. Seitdem sind in der aromatischen Gruppe eine ziemliche Anzahl solcher neutraler Lactone entdeckt worden, aber die Auffindung der einfachsten Repräsentanten dieser Körpergruppe ist den vorstehenden Arbeiten vorbehalten geblieben. Allerdings ist eigentlich das erste dieser einfachen Lactone schon von Saytzeff im Jahre 1874 **) entdeckt worden, aber er hat die Natur dieser Verbindung nicht erkannt und das *Butyrolacton* :

für das *Aldehyd der Bernsteinsäure* :

gehalten und als solches beschrieben. Erst nachdem von Bredt ***) auf die Wahrscheinlichkeit aufmerksam gemacht worden war, daß dieser Körper kein Aldehyd, sondern ein Lacton sei, hat Saytzeff seinen Irrthum erkannt und rectificirt †). Außerdem hat Heintz ††) gelegentlich seiner Untersuchungen über die Acetonbasen vor kurzem das Amido- und Hydroxylderivat eines Heptolactons unter Händen gehabt.

Es sind jetzt fünf einfache Lactone der Fett- oder Milchsäurereihe gut bekannt, nämlich :

*) Zeitschrift für Chemie 1868, 595 und diese Annalen **153**, 358.

) Diese Annalen **171, 258.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **13**, 748.

†) Dasselbst **13**, 1061.

††) Diese Annalen **189**, 231; **192**, 329 und 339.

		Siedepunkt	Schmelzpunkt
Butyrolacton	$C_4H_6O_2$	201-203°	bei — 18°
Valerolacton	$C_5H_8O_2$	206-207°	} noch flüssig
Caprolacton	$C_6H_{10}O_2$	220°	
Isocaprolacton	$C_6H_{10}O_2$	207°	
Heptolacton	$C_7H_{12}O_2$	220°	+ 7-8°
			+ 11°.

Alle diese Verbindungen gleichen sich in ihren Eigenschaften außerordentlich. Es sind bei gewöhnlicher Temperatur farblose Flüssigkeiten, ohne Zersetzung destillirbar, die sich in Wasser, die beiden ersten in jedem Verhältniss, die anderen etwas schwerer lösen und aus diesen ganz neutral reagirenden Lösungen durch Sättigen mit kohlensaurem Kalium wieder abgeschieden werden. Die drei in Wasser nicht in jedem Verhältniss löslichen Lactone haben außerdem die gemeinsame Eigenschaft, sich aus ihren bei niedriger Temperatur gesättigten Lösungen beim gelinden Erwärmen theilweise wieder abzuscheiden und sich über 80° wieder klar zu lösen. Alle verflüchtigen sich unverändert mit den Wasserdämpfen. Sie vereinigen sich mit Wasser unter keinen Verhältnissen zu den entsprechenden Oxysäuren. Beim Kochen ihrer Lösungen mit kohlensauren Salzen gehen sie langsam, beim Kochen mit Barythydrat rasch in die Salze der entsprechenden, der Milchsäurereihe angehörenden Oxysäuren über. Diese Oxysäuren haben wieder die gemeinsame Eigenschaft, dass sie außerordentlich unbeständig sind und in ihrer wässrigen Lösung langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, momentan bei Siedehitze wieder in Wasser und Lactone zerfallen. Auch in Bezug auf die Eigenschaften ihrer Salze gleichen sich diese Oxysäuren ungemein, die Baryum- und auch, soweit sie untersucht sind, die Calciumsalze bleiben beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösungen stets als ganz amorphe gummi- oder firnissartige, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Massen zurück, die Silbersalze dagegen sind sämmtlich ausgezeichnet, sowohl durch ihre Beständig-

keit, wie durch die Leichtigkeit, mit der sie in großen schön ausgebildeten Krystallen erhalten werden können.

Der chemische Proceß, durch welchen sich die Lactone aus den gebromten Säuren bilden, ist durch die vorstehenden Untersuchungen vollkommen klargestellt. Das Bromatom tritt in Verbindung mit dem Wasserstoff- resp. Metallatom in der Carboxylgruppe aus und durch die Verbindung des dadurch ungesättigt werdenden Kohlenstoff- und Sauerstoffatoms mit einander wird der gesättigte Gleichgewichtszustand im Molecul wieder hergestellt :

Vergleicht man diesen Proceß mit dem, der bei der Spaltung der gebromten Säuren in Kohlensäure und ungesättigte Kohlenwasserstoffe stattfindet :

so sieht man, daß beide große Aehnlichkeit mit einander haben. Der ganze Unterschied besteht darin, daß im letzteren Fall das ungesättigt gewordene Sauerstoffatom sich nicht mit dem vorher mit Brom verbundenen, sondern mit dem in der Carboxylgruppe enthaltenen Kohlenstoffatom sättigt und dadurch die Loslösung dieses Kohlenstoffatoms von der Kette bewirkt.

Es kann nach allen in den früheren und den vorstehenden Arbeiten enthaltenen Beobachtungen wohl keinem Zweifel unterliegen, daß die Ursache, ob bei der Zersetzung der gebromten Säure der eine oder der andere dieser beiden Prozesse eintritt, in der Constitution der gebromten Säuren und speciell in der Stellung des Bromatoms zu der Carboxylgruppe liegt.

Ich habe nun schon in den Schlufsbemerkungen zum zweiten und dritten Theil dieser Untersuchungen darauf aufmerksam gemacht, dafs die gebromten Säuren, welche die Spaltung in ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlensäure erleiden, aus ungesättigten Säuren entstehen, welche ausnahmslos die Gruppe :

enthalten; meine anfängliche, sich auf die allgemein angenommene Constitutionsformel der Phenylmilchsäure stützende Vermuthung, dafs in diesen gebromten Säuren das Bromatom an dem direct mit der Carboxylgruppe verbundenen Kohlenstoffatom (in der sogenannten α -Stellung) stehe, hat sich indefs nicht bestätigt und kann nicht länger aufrecht erhalten werden, seitdem durch die schönen und entscheidenden Versuche von Erlenmeyer*) bewiesen worden ist, dafs der länger bekannten Phenylmilchsäure nicht die Formel :

sondern die Formel :

zukommt. Dann aber ist das Bromwasserstoffadditionsproduct der Zimmtsäure :

und es scheint die weitere Annahme wohl nicht zu gewagt, dafs sich in allen gebromten Säuren, welche im chemischen Verhalten der Bromhydrozimmtsäure gleichen, das Bromatom an dem zweiten Kohlenstoffatom von der Gruppe $\text{CO}-\text{OH}$ an (in der sogenannten β -Stellung) befinde. Ich habe bereits darauf aufmerksam gemacht**), dafs unter dieser Annahme die Bildung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in einfachster

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **13**, 303.

) Diese Annalen **200, 92.

Weise und ohne dafs man eine Verschiebung von Wasserstoffatomen anzunehmen brauche, verständlich ist.

Was nun die gebromten Säuren anbetrifft, welche in Lactone übergehen, so ist oben der nicht anfechtbare Beweis geliefert, dafs der *Bromvaleriansäure* die Formel :

zukommt. Für das Isocaprolacton ist die Constitutionsformel :

mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit nachgewiesen worden. Daraus folgt aber, dafs die aus der Brenzterebinsäure sich intermediär bildende, von uns bis jetzt nicht isolirte *Bromisocapronsäure* nach der Formel :

zusammengesetzt sein mufs. Für die *Monobromcapronsäure* ist, nachdem durch unsere früheren Arbeiten für die Hydro-sorbinsäure die Formel :

festgestellt worden ist, nur eine der beiden Formeln :

und

möglich. Bedenkt man nun, dafs diese Säure sich absolut gleich der Bromvaleriansäure verhält, so wird man unbedenklich der letzteren Formel den Vorzug geben.

So läfst sich denn mit einem sehr hohen Grad von Wahrscheinlichkeit aus dieser Versuchsreihe der Schlufs ziehen, dafs *diejenigen gebromten Säuren, bei welchen das Bromatom mit dem dritten Kohlenstoffatom, von der Carboxylgruppe an gezählt, verbunden ist* (also in der sogenannten γ -Stellung steht), *beim Neutralisiren mit kohlensauren Alkalien und beim Kochen mit Wasser glatt in Lactone und Brommetall resp. Bromwasserstoff zerfallen.*

Eine von Erlenmeyer (a. a. O.) ausgesprochene Vermuthung findet hierdurch ihre Bestätigung.

Es ergibt sich ferner, dafs diejenigen Oxysäuren, in welchen die Hydroxylgruppe in der γ -Stellung steht, äufserst wenig beständig sind und mit der gröfsten Leichtigkeit in Lactone und Wasser zerfallen.

Für die oben beschriebenen Lactone, die unzweifelhaft analog constituirte Körper sind, ergeben sich somit die Formeln :

Von diesen Formeln sind durch das Experiment die beiden ersten scharf bewiesen und die beiden anderen außerordentlich wahrscheinlich gemacht, während die letzte zum Theil noch auf Vermuthung beruht und der Bestätigung bedarf.

Was nun die aromatischen Lactone anbetrifft, so erscheinen diese jetzt auch in einem neuen Lichte. Ich habe bereits*) die Wahrscheinlichkeit betont, dafs die Lactonbildung in den beiden grofsen Gruppen der organischen Chemie durch dieselbe Ursache bedingt sei und dafs man nicht berechtigt sei, anzunehmen, dafs in der aromatischen Gruppe die Ursache der Lactonbildung ausschliesslich die Orthostellung sei. Giebt

*) Diese Annalen 200, 95.

man sich nun Rechenschaft von der Constitution aller besser bekannten aromatischen Lactone, von dem einfachsten, dem *Phthalid* von Hessert an bis zu den complicirtest zusammengesetzten *Phtaleinen* von Baeyer, so erkennt man leicht, dafs bei allen diesen Körpern das mit dem CO verbundene Sauerstoffatom nochmals mit dem dritten Kohlenstoffatom, von der COgruppe an, verbunden ist und der ganze Unterschied in der Constitution der aromatischen Lactone von den obigen besteht darin, dafs bei ihnen zwei von den zwischen der Lactonbindung liegenden drei Kohlenstoffatomen dem Benzol angehören, während sie bei den obigen Lactonen zu einem Sumpfgaskohlenwasserstoff gehören. *In allen Fällen ist der Lactonring*

vorhanden und die Orthostellung ist nur secundär von Bedeutung.

Nur ein aromatisches Lacton macht hier eine Ausnahme und das ist gerade das am längsten bekannte *Cumarin*, bei dem unzweifelhaft zwischen der Lactonbindung sich vier Kohlenstoffatome befinden, von denen zwei dem Benzol angehören. Das Cumarin aber zeigt in seinem chemischen Verhalten wesentliche Verschiedenheiten von den anderen Lactonen und auch die Beziehungen zwischen ihm und der Orthocumarsäure sind ganz andere, als zwischen den übrigen Lactonen und den entsprechenden Oxysäuren. Vielleicht ist das Cumarin der Repräsentant einer anderen Classe von Lactonen, vielleicht gelingt es, aus gebromten Fettsäuren, bei denen das Bromatom an das vierte Kohlenstoffatom von der Carboxylgruppe getreten ist, Lactone zu gewinnen, bei denen sich das eigenthümliche Verhalten des Cumarins wieder findet. Ich betrachte es als meine nächste Aufgabe, die Untersuchung in dieser Richtung weiterzuführen und es sind auch bereits Versuche

im Gange, welche, wie ich hoffe, diese Frage der Entscheidung näher bringen werden.

Zum Schlufs möchte ich noch kurz die Frage nach der Constitution der Brenzterebinsäure und der Teracrylsäure berühren, da die Constitution der anderen bei den obigen Versuchen benutzten ungesättigten Säuren ja schon durch frühere Arbeiten festgestellt ist.

Die von Williams*) für die Brenzterebinsäure aufgestellte Formel :

welche er aus der Spaltung der Säure in Isobuttersäure und Essigsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat ableitete, kann nicht der richtige Ausdruck ihrer Constitution sein. Williams hat eben so wenig, wie alle früheren Chemiker, die sich mit dieser Säure beschäftigt haben, eine Ahnung davon gehabt, dafs das Destillationsproduct der Terebinsäure im wesentlichen ein neutraler Körper ist und nur wenig Säure enthält. Es ist aus seiner Mittheilung nicht ersichtlich, was er eigentlich mit Kalihydrat geschmolzen hat und ich habe mich vergeblich bemüht, Genaueres über seine Versuche zu erfahren. Wir haben bis jetzt keine Gelegenheit gehabt, den Versuch von Williams mit reiner Brenzterebinsäure zu wiederholen. Sehen wir von diesem Versuch, dem jedenfalls aus den angeführten Gründen kein Gewicht beizulegen ist, aber ab, so ergibt sich aus den nahen Beziehungen der Säure zu dem Isocaprolacton eine der beiden Formeln :

Welche von diesen die richtige ist, bleibt noch zu entscheiden. Bemerkenswerth ist übrigens, dafs die Brenzterebinsäure sich von den übrigen, in diesen Mittheilungen besprochenen unge-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 1094.

sättigten Säuren ganz wesentlich dadurch unterscheidet, daß sie allein von allen beim bloßen Erwärmen in das entsprechende Lacton übergeht.

Ueber die Constitution der Teracrylsäure, die von allen anderen Säuren die größte Aehnlichkeit mit der Brenzterebinsäure zeigt, lassen sich bis jetzt nur Vermuthungen hegen, welche hier auszusprechen überflüssig sein dürfte. Die That-
sache, daß sie beim vorsichtigen Schmelzen mit Kalihydrat nur Essigsäure und daneben keine andere Fettsäure giebt, deutet auf eine Bindung der Kohlenstoffatome hin, welche von der normalen bedeutend abweicht. Die Constitution dieser beiden ungesättigten Säuren wird sich wahrscheinlich von selbst ergeben, sobald die im Gang befindlichen Untersuchungen über die Constitution der Terebinsäure (s. die Note zu S. 53) und Terpenylsäure abgeschlossen sind. Was die Terebinsäure anbetrifft, so glaube ich, daß weder die von mir aufgestellte Formel, noch die von Erlenmeyer *) die richtige ist, alle unsere neueren Versuche deuten darauf hin, daß die beiden Gruppen CO-OH und CO weder in der Terebinsäure noch in der Terpenylsäure mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind. Ich werde hierauf später zurückkommen und verschiebe bis dahin auch die Besprechung der weiteren Schlussfolgerungen, welche sich aus den Resultaten der vorstehenden Arbeiten ergeben. Wenn zur Lactonbildung erforderlich ist, daß das Sauerstoffatom des Carboxyls mit dem dritten Kohlenstoffatom der Kette, von dem CO an gezählt, verbunden sein muß, so ist es selbstverständlich, daß die bis jetzt aufgestellten Formeln der Lactone aus der Piperinsäure, der Aconsäure, der Paraconsäure, der Muconsäure, des Amido- und Oxy-lactons von Heintz und einer Anzahl anderer Verbindungen nicht die wahre Constitution dieser Körper ausdrücken können. Ueber mehrere dieser Verbindungen sind im hiesigen Labora-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **13**, 305.

torium Untersuchungen im Gange. Um aber gleich hier noch ein Beispiel anzuführen, mit welcher Wahrscheinlichkeit man die Lactonbildung voraussagen kann, wenn die nach dem Obigen erforderlichen Bedingungen erfüllt sind, will ich aus einer gleichfalls unvollendeten Untersuchung des Herrn Jayne noch eine kurze Mittheilung machen. In dem zweiten Theil dieser Untersuchungen habe ich die Ansicht ausgesprochen*), dafs die interessante Reaction von Perkin anders verlaufe, als bis dahin angenommen wurde und dafs speciell die von Perkin für die Phenylcrotonsäure und Isophenylcrotonsäure aufgestellten Formeln mit einander vertauscht werden müßten. Die Arbeiten von Baeyer und Conrad haben die Richtigkeit meiner Ansicht gezeigt. Die mit Bromwasserstoff aus der sogenannten *Phenylcrotonsäure* :

von Perkin dargestellte gebromte Säure erleidet nach ihm die Spaltung in Kohlenwasserstoff und Kohlensäure. Kommt nun der *Isophenylcrotonsäure*, aus Bittermandelöl, Bernsteinsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium, die von mir entwickelte Formel :

zu, so war die Möglichkeit einer Lactonbildung vorhanden und in der That verwandelt sich das schön krystallisirende Bromwasserstoffadditionsproduct dieser Säure beim Uebergiessen mit verdünntem kohlensauren Natrium in der Kälte und beim Kochen mit Wasser sofort und quantitativ in das Lacton :

welches sich den oben beschriebenen analog verhält.

Strafsburg, den 12. April 1881.

*) Diese Annalen **195**, 171.