Wenn man das Verhalten der Phenylhomoparaconsäure mit dem der Phenylparaconsäure vergleicht, so sieht man ähnliche Verschiedenheiten wie bei den so nahe verwandten Säuren Terebinsäure und Terpenylsäure. Reactionen, welche bei den einfacher constituirten Säuren ganz glatt und fast ohne Bildung von Nebenproducten verlaufen, gestalten sich viel weniger einfach, sobald die Constitution eine complicirtere wird.

9) Ueber das Delta-Lacton der normalen Capronsäure;
von Ludwig Wolff.

Mit dem Namen *Delta-Lactone* sollen die lactonartigen Körper bezeichnet werden, welche aus Oxysäuren entstehen, bei denen die Hydroxylgruppe am vierten Kohlenstoffatom von der Carboxylgruppe, also in der δ -Stellung sich befindet.

Wir haben bis jetzt nur einen derartigen Körper untersucht, das δ -Lacton der normalen Capronsäure, welches wir durch Einwirkung von Wasserstoff auf die γ -Acetobuttersäure erhielten.

Um die γ -Acetobuttersäure zu gewinnen wurde zunächst *Acetoglutarsäure-Ester* durch Behandlung von Natrium-Acetessigester mit β -Jodpropionsäure-Ester :

dargestellt.

Es wurden 9 g Natrium in 120 g absoluten Alkohols gelöst, hierzu nach dem Erkalten 50 g Acetessigester und dann 88 g β -Jodpropionsäureester gesetzt. Die Umsetzung tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und ist nach 5stündigem Erwärmen im Wasserbad beendet.

Alsdann wurde der Alkohol abdestillirt, wobei sich das gebildete Jodnatrium abschied, der Ester mit Wasser abge-

schieden und mit einigen Körnchen trockenen kohlensauren Kaliums entwässert.

Beim Destilliren stieg das Thermometer ziemlich rasch auf 265° und der größte Theil des Esters destillirte zwischen 265° und 275° über, während der Rest unter Zersetzung bis 280° überging.

Wislicenus und Limpach geben für den Acetglutarsäureester den Siedepunkt 271 bis 272° an.

Den zu dieser Umsetzung erforderlichen β -Jodpropionsäureester stellte ich mir durch Erwärmen von β -Jodpropionsäure (erhalten aus Glycerinsäure und Jodphosphor) mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure dar. Die Reaction verläuft bei tüchtigem Umschütteln größtentheils schon bei der Temperatur, welche das Gemenge durch die frei gewordene Wärmemenge angenommen hat und ist nach halbstündigem Erwärmen im Wasserbad beendet. Bei Zusatz von Wasser scheidet sich der Ester als braun gefärbtes Oel ab, das mit verdünnter Kalilauge von Säure und Jod befreit, mit Wasser gewaschen und mit trockenem kohlensauren Kalium entwässert wurde.

Beim Destilliren ging derselbe ganz constant bei 202° über; es wird aber immer dabei eine geringe Menge von Jod frei, die dem Ester eine braune Farbe ertheilt.

Ueber den β -Jodpropionsäureester und seinen Siedepunkt liegen sehr verschiedene und einander widersprechende Angaben vor. Beilstein *) stellte ihn zuerst dar als eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 180 bis 200° , hielt ihn aber für eine Verbindung von complicirterer Zusammensetzung. Wichelehaus **) giebt für denselben den Siedepunkt 200° an und bestätigte die Reinheit seines Präparats durch eine Jod-

*) Diese Annalen **122**, 368.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **1, 25.

bestimmung. Wislicenus*) bestimmte den Siedepunkt gar nicht, da der Ester sich zersetzen sollte, und Lewkowitsch**) findet den Siedepunkt ganz unrichtig bei 160 bis 170°.

Zur Gewinnung der γ -Acetobuttersäure wurden immer 10 g Acetglutarsäureester mit dem doppelten Volumen verdünnter Salzsäure (1 Th. concentrirte Salzsäure und 2 Th. Wasser) 8 bis 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Der Ester, welcher im Anfang als Oel auf der Oberfläche schwimmt, verschwindet nach kurzer Zeit, die Reaction ist aber erst dann beendet, wenn sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Nach der völligen Zersetzung wurde die hellgelb gefärbte homogene Flüssigkeit destillirt. Von 100 bis 115° destillirten Alkohol, Wasser und Salzsäure über, alsdann stieg das Thermometer langsam auf 150° und dann rasch auf 270°; von 270 bis 278° ging die Säure als gelb gefärbtes Oel über, während im Destillationskolben eine schwarze schmierige Masse zurückblieb, die sich bei der Destillation der Säure immer bildete. Der Theil 270 bis 278° wurde noch zweimal der fractionirten Destillation unterworfen, bis schließlich die Hauptmenge bei 274 bis 275° überdestillirte.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung der Acetobuttersäure.

0,1727 g Säure gaben 0,3518 CO₂ und 0,1212 H₂O.

	Berechnet für C ₆ H ₁₀ O ₃	Gefunden
C	55,38	55,52
H	7,69	7,75.

Die Acetobuttersäure, der ihrer Entstehung nach die Constitution :

*) Diese Annalen 192, 129.

**) Journal f. pr. Chem. 20, 165.

zukommt, siedet unter geringer Zersetzung bei 274 bis 275° (Quecksilberfaden nicht ganz im Dampf); sie ist eine dicke wasserhelle Flüssigkeit, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht löst. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer und zersetzt kohlensaure Salze.

In einer Kältemischung erstarrt sie zu schönen weissen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 13° liegt. Aus der Luft zieht sie mit grosser Begierde Wasser an und verwandelt sich in eine sehr beständige, mit 1 Mol. Wasser krystallisirende Säure, die durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten werden kann. Die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten und zwischen Filtrirpapier trocken gepressten Säure ergab die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

0,1694 g Säure gaben 0,3014 CO_2 und 0,1252 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$	Gefunden
C	48,65	48,52
H	8,10	8,20.

Diese wasserhaltige Säure, die aber wahrscheinlich nach der Formel :

constituirt ist, schmilzt bei 35 bis 36°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser in Prismen erhalten, deren krystallographische Bestimmung ich der Güte des Herrn Dr. Fock verdanke.

Derselbe theilte mir Folgendes darüber mit :

Monosymmetrisch. Axenverhältniss : 0,7691 : 1 : 0,8845.

$$\beta = 75^\circ 20'.$$

Formen : ∞P (110), OP (001); $\infty P \infty$ (100) und $+ P \frac{3}{2}$ (323).

Kleine, recht unvollkommene, farblose Krystalle.

Gewöhnliche Ausbildung : Lange Prismen mit der Basis

als Endfläche; seltener ist das Orthopinakoid, welches an einem Krystalle vorherrschend gefunden wurde.

Die Pyramide 323 wurde nur einmal beobachtet.

	Gemessen	Berechnet
110 : 110	73°18'	
100 : 001	75°20'	
100 : $\bar{5}23$	60°27'	
001 : 110	78°10'	78°17'
$\bar{1}10 : \bar{5}23$	42°16'	42°29'
$\bar{1}10 : \bar{5}23$	74°50'	75°5'.

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Diese Säure ist nicht mehr hygroskopisch; sie giebt über Schwefelsäure schon nach kurzer Zeit das eine Molecul H_2O wieder vollständig ab, wobei sie flüssig wird und die flüssige Säure erstarrt wieder beim Stehen an der Luft unter Aufnahme des Wassers. Aber auch an trockener Luft verwittert die krystallisirte Säure etwas und man findet immer zu hohen Kohlenstoffgehalt, wenn die zur Analyse verwandte Säure einige Tage der Luft ausgesetzt war.

Die Eigenschaft der krystallisirten Säure, das Wasser über Schwefelsäure abzugeben, benutzte ich zu einer Wasserbestimmung.

0,2022 g zwischen Filtrirpapier trocken gepresster Säure verloren nach 86stündigem Stehen über Schwefelsäure 0,0245 H_2O , und die zurückgebliebenen 0,1777 g gaben 0,3603 CO_2 und 0,1240 H_2O .

	Berechnet für $C_6H_{10}O_5 + H_2O$	Gefunden
H_2O	12,16	12,11
	für $C_6H_{10}O_5$	
C	55,38	55,26
H	7,69	7,70

Zur besseren Charakterisirung der Säure stellte ich folgende Salze dar :

Acetobuttersaures Calcium, $(C_6H_9O_5)_2Ca + H_2O$, wurde erhalten durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Calcium.

Es löst sich leicht in Wasser und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung mit 1 Mol. Wasser in faserigen Krystallen, die bei 130° wasserfrei werden.

0,1654 g lufttrockenes Salz verloren bei 130° 0,0094 H₂O und gaben 0,0715 SO₄Ca.

	Berechnet für (C ₆ H ₉ O ₃) ₂ Ca + H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	5,69	5,68
Ca	12,65	12,69.

Acetobuttersaures Zink, (C₆H₉O₃)₂Zn, wurde erhalten durch Sättigen der Säure mit kohlen-saurem Zink; es löst sich leicht in Wasser und krystallisirt beim Eindampfen der Lösung in kleinen weissen, sich fettig anführenden Blättchen.

Es ist wasserfrei.

0,2113 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen 0,0530 ZnO.

	Berechnet für (C ₆ H ₉ O ₃) ₂ Zn	Gefunden
Zn	20,12	20,19.

Acetobuttersaures Silber, C₆H₉O₃Ag. — Aus der Lösung des Zinksalzes fällt salpetersaures Silber einen weissen voluminösen Niederschlag, der sich in kaltem Wasser schwer, in heissem dagegen leicht auflöst. Aus dieser Lösung krystallisirt das Salz in kleinen, ziemlich lichtbeständigen spitzen Nadelchen, die zu Büscheln vereinigt sind.

0,2494 g lufttrockenes Salz hinterliessen beim Glühen 0,1138 Ag.

0,2164 g Salz gaben 0,2400 CO₂ und 0,0750 H₂O.

	Berechnet für C ₆ H ₉ O ₃ Ag	Gefunden
C	30,38	30,27
H	3,79	3,83
Ag	45,57	45,62.

Das *Kaliumsalz* scheidet sich beim Sättigen seiner wässerigen Lösung mit kohlen-saurem Kalium auf der Oberfläche als Oelschicht ab, die nach einiger Zeit zu Blättchen erstarrt.

Unter den angegebenen Versuchsbedingungen geht die Verseifung des Acetylglutarsäureesters quantitativ von statten,

und es bildet sich dabei nur die Acetobuttersäure. Nicht einmal die Bildung ihres Aethylesters, der nach den analogen Arbeiten von Conrad*) und Bischoff**) hätte entstehen können, konnte ich in nennenswerthen Quantitäten nachweisen und es muß deshalb angenommen werden, daß derselbe, wenn er überhaupt intermediär auftritt, durch Salzsäure leicht verseift wird.

Einwirkung von Wasserstoff auf die Acetobuttersäure in alkalischer Lösung. — Die Versuche wurden in derselben Weise ausgeführt, wie ich es bei der Ueberführung der Lävulinsäure in das Valerolacton angegeben habe***), da ich mich vorerst überzeugen wollte, ob auch hier ein Lacton entsteht.

Zur rascheren Zersetzung des Natriumamalgams erwärmte ich die Flüssigkeit auf 30 bis 35° und setzte zeitweilig verdünnte Schwefelsäure hinzu, jedoch nur so viel, daß die Lösung immer noch alkalisch reagirte.

Nach der Entfernung des Quecksilbers wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, einige Minuten am Rückflußkühler gekocht und nach dem Erkalten mit kohlensaurem Alkali alkalisch gemacht.

Diese Flüssigkeit wurde mit Aether oftmals ausgeschüttelt und nach dem Abdestilliren desselben eine geringe Menge eines völlig neutral reagirenden Oels erhalten, das sich in Wasser klar auflöste. Aus dieser Lösung, welche schon nach einigen Stunden stark sauer reagirte und kohlensaures Alkali zersetzte, konnte bei weiterem Zusatz von kohlensaurem Kalium eine wasserhelle Oelschicht abgeschieden werden, aber diese nahm beim Umschütteln bedeutend an Volumen ab und war nach kurzer Zeit völlig verschwunden.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 2177.

) Diese Annalen **206, 322 u. 332.

***) Daselbst **208**, 104.

Mit Rücksichtnahme auf dieses merkwürdige Verhalten, das die geringe Ausbeute an dieser Verbindung erklärlich macht, änderte ich das Verfahren mit Erfolg dahin ab, daß ich die am Rückflusskühler einige Minuten gekochte saure Flüssigkeit nach dem Erkalten direct mit Aether ausschüttelte.

Beim Abdestilliren des Aethers blieb eine ölige saure Flüssigkeit, die in dem doppelten Volumen Aether gelöst und in eine ziemlich concentrirte Lösung von kohlensaurem Kalium in Wasser eingegossen wurde.

Nachdem der größte Theil der Säure sich in das Kaliumsalz verwandelt hatte, wurde einigemal tüchtig umgeschüttelt und die klare ätherische Lösung, die sich über der concentrirten Flüssigkeit rasch und vollständig absetzt, mittelst der Pipette abgehoben und sofort mit Chlorcalcium getrocknet.

Beim Abdestilliren des Aethers blieb eine nicht unerhebliche Menge der neuen Verbindung als wasserhelles Oel zurück, das beim Fractioniren zum größten Theil sofort constant bei 230 bis 231° (Quecksilberfaden nicht ganz im Dampf) überging, während ein kleiner Rest zwischen 231 und 235° überdestillirte.

Eine Analyse dieser Verbindung ergab die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_2$.

0,2766 g gaben 0,6403 CO_2 und 0,2171 H_2O .

	Berechnet für $C_6H_{10}O_2$	Gefunden
C	63,15	63,12
H	8,77	8,71.

Die Verbindung ist danach isomerisch mit den Caprolactonen. Nach ihrer Bildungsweise kommt ihr die Constitution

zu; sie ist das δ -Lacton der normalen Capronsäure. In seinen physikalischen Eigenschaften gleicht das δ -Lacton den gewöhnlichen Lactonen sehr. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit

mit schwachem aromatischen Geruch, siedet constant ohne Zersetzung bei 230 bis 231° und erstarrt, unter 0° abgekühlt, zu langen dünnen farblosen Nadeln, die erst bei 17 bis 19° wieder schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether und mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen zu einer klaren, anfangs völlig neutral reagirenden Lösung, aus der es sich als Oel bei Zusatz von kohlensaurem Kalium wieder abscheidet.

Es unterscheidet sich aber von den eigentlichen Lactonen wesentlich dadurch, daß seine anfangs ganz neutrale Lösung in Wasser schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit saure Reaction annimmt, die beim Kochen der Flüssigkeit nicht verschwindet, sondern im Gegentheil noch rascher eintritt, wenn man die neutrale Lösung kocht.

In beiden Fällen gelingt es aber nicht, das δ -Lacton vollständig in eine Säure überzuführen. Nach tagelangem Stehen oder stundenlangem Kochen läßt sich nach dem Neutralisiren der gebildeten Säure mit kohlensaurem Kalium durch weiteren Zusatz desselben noch δ -Lacton in Oeltropfen abscheiden und der alkalischen Flüssigkeit durch Aether leicht entziehen. Bei der Destillation der wässerigen Lösung geht das δ -Lacton mit den Wasserdämpfen über; man erhält ein neutrales Destillat, das nach einigen Stunden sauer reagirt und aus dem Aether ein Gemenge von Säure und δ -Lacton auszieht.

Das Bestreben des δ -Lactons, sich theilweise in eine Säure zu verwandeln, ist so groß, daß es schon aus der Luft Wasser anzieht; leider war es mir nicht möglich, die Gewichtszunahme genau festzustellen, da es sich schon an der Luft langsam verflüchtigt.

In seinem Verhalten gegen wässrige Lösungen von Barythydrat und kohlensaurem Alkali schließt sich das δ -Lacton eng an die eigentlichen Lactone an und bildet wie diese beim

Kochen damit sehr rasch Salze der entsprechenden Oxsäure (der δ -Oxycaprönsäure).

δ -Oxycaprönsaures Baryum, $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$, wurde erhalten durch Kochen des δ -Lactons mit Barytwasser am Rückflusskühler; dasselbe bleibt nach Entfernung des überschüssigen Barythydrats durch Kohlensäure und Verdunsten der Lösung als wasserheller Syrup zurück, der im Exsiccator zu einer weissen harten Masse erstarrt. Es zieht aus der Luft langsam Wasser an, ist leicht löslich in heissem absolutem Alkohol und wird beim Verdunsten desselben als amorphe Masse erhalten.

0,1647 g des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0955 SO_4Ba .

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_6H_{11}O_3)_2Ba$	
Ba	34,33	34,09.

δ -Oxycaprönsaures Silber, $C_6H_{11}O_3Ag$. Dieses Salz zeigt ein sehr merkwürdiges Verhalten, so dafs durch dasselbe die Säure wohl am besten charakterisirt ist.

Versetzt man die ziemlich verdünnte Lösung des Baryumsalzes mit salpetersaurem Silber, so erhält man einen weissen, ziemlich Lichtbeständigen, colloidalen Niederschlag, der sich in dem Gefäfse so ansetzt, dafs beim Umdrehen kein Tropfen des Inhalts ausfliefst. Dieses Salz löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser und die heifs ganz klare Lösung geseht beim Erkalten wieder zu einer steifen Gallerte, aber beim Absaugen der Mutterlauge geht diese colloidale Modification langsam in die krystallinische über und auf dem Filtrum bleibt eine Krystallmasse, die aus concentrisch gruppirten Büscheln besteht.

In trockenem Zustande zeigen die Krystalle Seideglanz. Die heisse Lösung dieser Krystalle in Wasser erstarrt beim Erkalten wieder zu der Gallerte, aber diese wandelt sich rasch in Krystalle um, sobald man einen kleinen Krystall des Silbersalzes hinzubringt.

0,1780 g des über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes hinterließen beim Glühen 0,0806 Ag.

0,2310 g des ebenso getrockneten Salzes gaben 0,2563 CO₂ und 0,0978 H₂O.

	Berechnet für C ₆ H ₁₁ O ₃ Ag	Gefunden
C	30,12	30,25
H	4,60	4,67
Ag	45,18	45,28.

Um einen besseren Einblick in die Beziehungen des δ -Lactons und der δ -Oxycapronsäure zu einander zu thun und genaueren Aufschluß über den Uebergang des einen Körpers in den anderen zu gewinnen, wurden die folgenden zwei Versuche ausgeführt.

1. Versuch :

Es wurde 1 g reines δ -Lacton mit dem doppelten Volumen Wasser eine Stunde am Rückflusskühler gekocht und dann in einem Glasschälchen unter den Exsiccator gestellt; nach 14tägigem Stehen blieb ein wasserhelles, dickes Oel zurück, das bei — 18° nicht fest wurde und sich in Wasser zu einer stark sauren klaren Flüssigkeit löste. Ein Theil dieses wasserfreien Oeles wurde zu einer Analyse in einem Platinschiffchen abgewogen und 8 Tage über Schwefelsäure gestellt; dabei nahm es täglich um 0,005 g ab und es konnte kein constantes Gewicht erhalten werden. Die Gewichtsabnahme rührt offenbar von der Verflüchtigung des Lactons her.

0,1499 g gaben 0,33 CO₂ und 0,1223 H₂O.

	Berechnet für C ₆ H ₁₀ O ₂	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₁₂ O ₃
C	63,15	60,04	54,55
H	8,77	9,07	9,09.

Diese Zahlen passen auf ein Gemenge von etwa 65 pC. unverändertem δ -Lacton mit 35 pC. Oxysäure.

2. Versuch :

Die concentrirte wässrige Lösung von 4 g reinem oxycapronsäuren Baryum wurde bei gewöhnlicher Temperatur

mit einer zur völligen Zersetzung ungenügenden Menge Salzsäure versetzt und dann mit Aether oftmals ausgeschüttelt. Vor dem Abdestilliren wurde der Aether immer durch ein trocknes Filter filtrirt.

Nach der Entfernung des Aethers, wobei die Temperatur des Wasserbades nicht über 40° gestiegen war, blieb ein wasserhelles dickes Oel zurück, das einige Tage unter den Exsiccator gestellt wurde, um allen Aether und alles Wasser zu entfernen.

Dieses Oel mischt sich mit Wasser zu einer klaren, stark sauren Flüssigkeit und enthält bereits das δ -Lacton, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man die wässrige Lösung alkalisch macht und dann mit Aether ausschüttelt.

Die Analyse dieses Oeles, das im Exsiccator wieder ganz constant um ungefähr 0,005 g täglich abnahm, wurde nach 5tägigem Stehen über Schwefelsäure ausgeführt.

0,1822 g Substanz gaben 0,4010 CO_2 und 0,1492 H_2O ; entspr. 59,98 pC. C und 9,01 pC. H.

Das sind genau dieselben Zahlen, welche bei der Analyse des Productes von Versuch I erhalten wurden.

Es folgt aus diesen Versuchen, dafs das δ -Lacton in wässriger Lösung sich theilweise in δ -Oxysäure verwandelt und diese unter den gleichen Versuchsbedingungen Wasser abspaltet und theilweise in das δ -Lacton übergeht. Da diese beiden Reactionen neben einander in derselben Flüssigkeit stattfinden, so mufs sich ein bestimmter, wahrscheinlich von der Temperatur und dem Verdünnungsgrade abhängiger Gleichgewichtszustand herstellen, mag man nun von dem δ -Lacton oder der Oxysäure ausgehen. Das bestätigen die obigen Versuche, denn dafs in beiden Fällen das Product genau die gleiche Zusammensetzung hatte, ist gewifs nicht zufällig.