

### 128. Ed. Hjelt: Ueber die Siedepunkte der Lactone.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die bis jetzt bekannten einfachen Lactone sieden höher, als die mit ihnen isomeren ungesättigten Säuren, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

|                  |                      |              |                     |
|------------------|----------------------|--------------|---------------------|
| Isocrotonsäure   | 172 <sup>o</sup>     | Butyrolacton | 206 <sup>o</sup> 1) |
| Allylessigsäure  | 187—189 <sup>o</sup> | Valerolacton | 206 <sup>o</sup>    |
| Hydrosorbinsäure | 207 <sup>o</sup>     | Caprolacton  | 220 <sup>o</sup>    |
| Teracrylsäure    | 218 <sup>o</sup>     | Heptolacton  | 220 <sup>o</sup>    |

In seinen »Modernen Theorien der Chemie«, vierte Aufl. S. 278, sagt L. Meyer, dass eine Hydroxylverbindung immer höheren Siedepunkt hat, als eine isomere hydroxylfreie Verbindung. Dieser Satz findet sich nicht bestätigt bei den oben angeführten isomeren Verbindungen.

### 129. Ed. Hjelt: Ueber die Lactonbildung.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dass die sogenannten Lactone, zu deren Kenntniss wir zunächst durch die exakten Untersuchungen Fittig's über die ungesättigten Säuren gekommen sind, aus den Oxysäuren und bromsubstituirten Säuren entstehen, welche die Hydroxylgruppe resp. das Bromatom am dritten Kohlenstoffatom, von der Carboxylgruppe aus gerechnet, haben, geht mit ziemlicher Sicherheit aus bis jetzt bekannten Thatsachen hervor. Fittig<sup>2)</sup> hat schon die experimentellen Stützen dieser Annahme angeführt. Für diese Lactontheorie sprechen auch meine Untersuchungen über die Brom- und Bromwasserstoffadditionsprodukte der Allylmalonsäure, Diallylmalonsäure und Diallylessigsäure.

Cumarin und die analogen aromatischen Verbindungen haben ihren Sauerstoff am vierten Kohlenstoffatom von der Carboxylgruppe aus gerechnet. Sie können aber, obgleich analog constituirt, nicht direkt mit den Lactonen zusammengestellt werden, weil sie Derivate von Phenolsäuren, die letzteren dagegen solche von Alkoholsäuren sind.

Die verschiedene Leichtigkeit, mit welcher die Lactonbildung stattfindet, scheint von mehreren Ursachen abhängig zu sein. Die dibromsubstituirten Säuren und die Dioxysäuren mit benachbarten Brom-

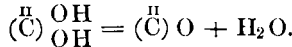
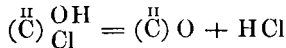
1) Chem. Centralbl. 1882, 36.

2) Ann. chem. Pharm. 208, 111.

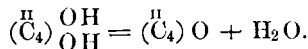
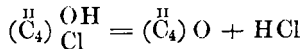
atomen oder Hydroxylen gehen nicht so leicht in Lactone als die entsprechenden Monobrom- Monoxysäuren über. Auch die monobrom-substituirten Säuren, welche Lactone geben, zeigen unter sich grosse Verschiedenheit, was die Leichtigkeit, mit welcher die Lactonbildung stattfindet, anbelangt. Die Bromwasserstoffadditionsprodukte der Hydrosorbinsäure und Allylessigsäure können isolirt werden, die der Brenzterebinsäure, Terakonsäure, Diallylmalonsäure, Diallylessigsäure u. s. w. nicht. Die letzteren Säuren haben alle das gemeinsam, dass ihre Constitution nicht normal ist.

Ueber die Ursache der eigenthümlichen intramolekularen Reaktion, welche bei der Lactonbildung stattfindet, geben unsere jetzigen Constitutionsformeln keine Erklärung. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich von Verhältnissen, welche mit der räumlichen Lagerung der Atome zusammenhängen, bedingt.

Sind Hydroxyl und Halogen oder zwei Hydroxyle an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, so findet eine Umlagerung statt.



Das Streben der genannten Atome, mit einander in Reaktion zu treten, ist sehr geschwächt, wenn sie durch zwei oder drei Kohlenstoffatome getrennt sind. Sind sie dagegen durch vier Kohlenstoffatome getrennt, so tritt Reaktion wieder ein und diese findet bisweilen fast ebenso energisch statt, als wenn sie an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind.



Man wäre deswegen geneigt, anzunehmen, dass die Wirkungssphäre der Atome, welche durch vier Kohlenstoffatome getrennt sind, einander näher kommen, als derer, welche durch eine kleinere Kohlenstoffkette verbunden sind.

Unsere jetzigen Constitutionsformeln drücken ja nur die Lage der Atome in der Atomverkettung aus. Dass die intramolekulare Entfernung zwischen den Atomen nicht in einem direkten Verhältnisse zu dieser ihrer Lage zu stehen braucht, ist natürlich.

Helsingfors, März 1882.