

248. Rudolph Fittig: Notiz über neue Lactone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 3. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner letzten Abhandlung über die ungesättigten Säuren (Ann. Chem. Pharm. 200, 21) sprach ich (S. 62) die Erwartung aus, dass das dort beschriebene Lacton der Oxyisocaprönsäure wohl nicht lange der einzige Repräsentant dieser Körpergruppe in der Milchsäurereihe bleiben werde. Diese Vermuthung ist rascher, als ich glaubte, in Erfüllung gegangen und schon heute kann ich der Gesellschaft eine Mittheilung über drei neue, derselben Gruppe angehörende Verbindungen machen.

Das Lacton der normalen Caprönsäure, $C_6H_{10}O_2$, wahrscheinlich

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & \text{---} & \text{CH}_2 & \text{---} & \text{CH} & \text{---} & \text{CH}_2 & \text{---} & \text{CH}_2 \\ & & & & \vdots & & \vdots & & \\ & & & & \text{O} & \text{---} & & \text{---} & \text{CO} \end{array},$$

entsteht in ansehnlicher Menge beim Kochen der Bromcaprönsäure aus Hydrosorbinsäure mit Wasser. Die Quantität der Zersetzungsprodukte, welche Hr. Landsberg früher bei dem Studium dieser Reaction erhalten hatte, war immer weit hinter der theoretischen zurückgeblieben. Ich habe deshalb die Versuche wiederholt und konnte mit Leichtigkeit das Lacton isoliren. Aus 7 g der Bromcaprönsäure erhielt ich nahezu 3 g des Lactons. Dasselbe siedet bei 220° , also 13° höher als die isomere Verbindung aus der Terebinsäure.

Das Lacton der normalen Valeriansäure, $C_5H_8O_2$, wahrscheinlich

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & \text{---} & \text{CH} & \text{---} & \text{CH}_2 & \text{---} & \text{CH}_2 \\ & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ & & \text{O} & \text{---} & & \text{---} & \text{CO} \end{array},$$

erhielt Hr. Messerschmidt durch Zersetzung des Bromwasserstoffadditionsproductes der Allylessigsäure von Zeidler mit Wasser. Es ist das Hauptproduct bei dieser Reaction. Sein Siedepunkt liegt bei $206-207^\circ$.

Das dritte Lacton mit 7 Kohlenstoffatomen wurde von Hrn. Amthor durch trockne Destillation der mit der Terebinsäure homologen Terpenylsäure dargestellt. Es siedet bei $203-204^\circ$, ist aber bis jetzt noch nicht genau untersucht.

Alle diese Verbindungen gleichen sich in ihren Eigenschaften sehr. Es sind farblose Flüssigkeiten, von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, die ganz constant und ohne Zersetzung sieden und sich in Wasser leicht zu neutral reagirenden Flüssigkeiten auflösen. Bei der Destillation der wässrigen Lösungen gehen sie unzersetzt mit über. Aus ihrer Lösung werden sie durch Sättigen mit kohlensaurem Kalium als Oelschicht abgeschieden und lassen sich am besten mit trockenem, kohlensaurem Kalium entwässern. Auch bei Siedehitze zersetzen ihre Lösungen die kohlensauren Salze nicht oder äusserst langsam. Bei

längerem Kochen mit stark basischen Hydroxyden liefern sie Salze der entsprechenden Oxy Säuren, aus diesen ist es uns bis jetzt aber nicht gelungen, die Säuren selbst zu isoliren, weil diese äusserst leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur wieder in das Lacton und Wasser zerfallen.

Wir sind damit beschäftigt, das chemische Verhalten dieser interessanten Körpergruppe eingehend zu studiren und haben in dieses Studium auch das Cumarin, den Hauptrepräsentanten der aromatischen Lactone, mit hineingezogen.

Strassburg, den 1. Mai 1880.

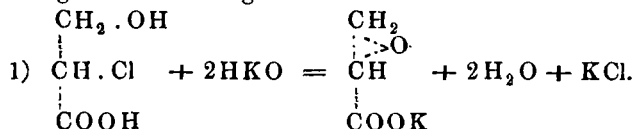
249. P. Melikoff: Ueber die Constitution der flüssigen Chlormilchsäure und Oxyacrylsäure (Glycidsäure).

(Eingegangen am 3. Mai; verlesen in der Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Um die Frage zu lösen, welche von den Milchsäuren der flüssigen Chlormilchsäure entspricht, liess ich auf die mit 2—3 Vol. Wasser verdünnte Chlormilchsäure äquivalente Mengen von Zink und Schwefelsäure einwirken. Nachdem die Reaktion beendet war, was etwa 24 Stunden dauerte, destillirte ich die gebildete, flüchtige Fettsäure, die sich nach der Analyse des Silbersalzes als Propionsäure erwies, mit Wasserdampf ab. Die zurückgebliebene Milchsäure habe ich mit Aether ausgezogen und sie 3 Stunden lang im zugeschmolzenen Robre bei 120° C. mit Jodwasserstoff erwärmt. Bei dieser Reaktion bildete sich krystallinische β -Jodopropionsäure, deren Schmelzpunkt bei 82.5° lag.

Diese Bildung der β -Jodopropionsäure zeigt unzweifelhaft, dass diese Milchsäure Hydracrylsäure war, woraus folgt, dass die flüssige Chlormilchsäure Chlorhydracrylsäure (also α -) ist.

Die Bildung der Oxyacrylsäure (Glycidsäure) aus der α -Chlormilchsäure geschieht auf folgende Weise:



Die Oxyacrylsäure (Glycidsäure) addirt leicht, wie ich schon gezeigt habe (diese Berichte XIII, 271), die Elemente der Salzsäure und geht dabei in krystallinische β -Chlormilchsäure über.

