

122. Ed. Hjelt: Ueber das Caprolacton.

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

In einem Aufsatz »Ueber das Lacton der normalen Capronsäure«¹⁾ haben Fittig und ich über ein aus dem Monobromid der Hydrosorbinsäure dargestelltes Lacton berichtet. Diesen Aufsatz will ich jetzt durch einige kleine Mittheilungen ergänzen.

Die Dampfdichte des Lactons wurde nach der Methode von V. Meyer bestimmt.

Berechnet für $C_6H_{10}O_2$	Gefunden
D 3.94	4.10

Das Lacton löst sich in 5—6 Volumen Wasser. Wenn diese Lösung längere Zeit steht, nimmt sie saure Reaction an. Es wurde ein quantitativer Versuch gemacht, um zu bestimmen, in welchem Maasse das Lacton unter diesen Verhältnissen in Oxysäure übergeht. Es wurde nach 30 Tagen 1.95 pCt. Säure vom Gewicht des Lactons gefunden. Ein unter ganz denselben Verhältnissen mit Isocaprolacton ausgeführter vergleichender Versuch zeigte 1.85 pCt. gebildeter Säure.

Das normale Caprolacton nimmt, ebenso wie das Isocaprolacton, Natrium unter Wasserstoffentwicklung auf. Die gebildete Natriumverbindung habe ich nicht isolirt.

Beim Erhitzen des Lactons mit alkoholischem Ammoniak bis 150° wird es nicht verändert. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor bis 200° wird es nicht reducirt. Diese Reactionen zeigen die Beständigkeit des Lactons.

Aus Brenzterebinsäure entsteht, wie Geisler²⁾ gefunden hat, schon bei blosser Erhitzen durch innere Umlagerung Lacton. Es wurde versucht, ob die Hydrosorbinsäure sich analog verhält. Die Säure wurde 30 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Bei nachheriger Destillation ging ein grosser Theil zwischen 207—214° über, wonach die Quecksilbersäule rasch zu steigen anfing, ohne stationär zu werden. Die verschiedenen Fraktionen wurden sorgfältig auf Lacton geprüft. Sie wurden mit Wasser versetzt, mit Natriumcarbonat neutralisirt, wenn nöthig, filtrirt, und die Lösungen mit letztgenanntem Salz gesättigt. Sie blieben ganz klar und enthielten also kein Lacton.

Durch Kochen mit Alkalihydraten wird das Lacton leicht in Salze der entsprechenden Oxycapronsäure übergeführt. Wenn das oxycapronsaure Baryum mit Schwefelsäure versetzt und die Lösung erwärmt wird, entsteht neutrales Lacton. Wird die Lösung vor dem Erwärmen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 67.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 42.

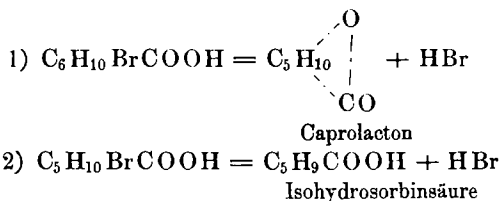
mit Aether extrahirt, so entzieht dieser ein Gemenge von freier Oxy- säure und Lacton.

Die Lactonbildung aus der Monobromcapronsäure ist keine quan- titative. Es entstehen neben Lacton nicht unbedeutende Mengen von einer ungesättigten Säure. Landsberg¹⁾ hat das Calciumsalz dieser Säure dargestellt und gefunden, dass es dieselbe Zusammensetzung wie das hydrosorbinsäure Calcium hat, aber in Löslichkeit Verschiedenheit von diesem zeigt. Ich stellte auch das Calciumsalz dieser regenerir- ten Säure dar. Das Salz scheidet sich beim Abdunsten der Lösung in Form von blättrigen Krystallen ab.

Berechnet für $(C_6H_9O_2)_2Ca + H_2O$	Gefunden
Ca 14.12	14.13 pCt.
H ₂ O 6.34	6.59 »

Ein Versuch bestätigte die Beobachtung von Landsberg, dass das Salz leichter löslich in warmem als in kaltem Wasser ist, während das entsprechende hydrosorbinsäure Salz sich umgekehrt verhält. Das Salz wurde mit Salzsäure versetzt. Die abgeschiedene ölige Säure wurde getrocknet und destillirt, wobei sie zwischen 208—210° über- ging (Quecksilbersäule ganz in Dampf). Bei —12° erstarre die Säure vollständig zu einer weissen Krystallmasse, welche bei —10° zu schmelzen anfang. Ein vergleichender Versuch mit Hydrosorbin- säure zeigte, dass diese noch bei —13° blättrig blieb. Nach Fittig und Borriinger²⁾ erstarre die Hydrosorbinsäure noch nicht bei —18°. Die regenerirte Säure ist also nicht identisch mit der Hydrosorbin- säure. Sie gab aber mit Bromwasserstoff dieselbe Bromcapronsäure wie die Hydrosorbinsäure. Diese gab nämlich mit Wasser Capro- lakton. Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, dass die Isomerie auf eine Veränderung der Stelle der doppelten Bindung beruht, indem Bromwasserstoff anders abgespalten wird, als er sich angelagert hat.

Bei Behandlung der Monobromcapronsäure mit Wasser gehen also folgende zwei Prozesse vor sich:



Helsingfors, März 1882.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 200, 51.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 161, 309.