

123. Ed. Hjelt: Einwirkung von Wasser auf Isodibromcapronsäure.

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

Engelhorn¹⁾ hat das Verhalten der flüssigen Dibromcapronsäure beim Erhitzen in wässriger und alkalischer Lösung untersucht. Es war anzunehmen, dass auch hierbei Lacton entsteht, obgleich es Engelhorn entgangen war.

Die Dibromcapronsäure wurde mit 10 mal ihren Gewichts Wasser eine Stunde gekocht. Nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat entzog Aether aus der Flüssigkeit ein neutrales Oel, in welchem nur 16.87 und 17.22 pCt. Br

gefunden wurde. Das erst zu erwartende Bromlacton fordert 41.45 Procent Br. Es war also ein Gemisch von bromhaltigem und bromfreiem Lacton. Durch längeres und wiederholtes Kochen mit Wasser wurde der Bromgehalt bedeutend vermindert (bis 1.4 pCt.), aber ganz bromfrei erhielt ich das Lacton erst, wenn Wasser, welches mit etwas Natriumcarbonat versetzt war, angewendet wurde. Die Ausbeute war ziemlich gering.

Das neutrale bromfreie Oel zeigte sich als unhomogen. Es besteht aus zwei Körpern, von denen der eine bei 220° siedet; der andere geht bei etwas höherer Temperatur, aber unter Zersetzung über. Mit den geringen Quantitäten, welche ich, in Folge schlechter Ausbeute, unter den Händen hatte, war eine Trennung der beiden Lactone nicht ausführbar.

Eine Verbrennung des nicht destillirten Oeles deutet auf ein Gemenge von Oxlacton und ungesättigtem Lacton. Dass ein solches vorliegt, dafür spricht auch die Zusammensetzung der entsprechenden Oxysalze. Das Baryumsalz, auf gewöhnliche Weise dargestellt, bildet eine amorphe, gummiähnliche Masse.

	Berechnet für		Gefunden		
	(C ₆ H ₁₁ O ₄) ₂ Ba	(C ₆ H ₉ O ₃) ₂ Ba			
Ba	31.64	34.68	33.67	33.48	33.44 pCt.

Die analysirten Salze sind von verschiedenen Darstellungen. Das Silbersalz wurde als ein flockiger, sich dunkel färbender Niederschlag erhalten.

	Berechnet für		Gefunden
	C ₆ H ₁₁ O ₄ Ag	C ₆ H ₉ O ₃ Ag	
Ag	41.57	45.51	44.48 pCt.

Das Lactongemenge ist schwer löslich in Wasser, und erstarrt nicht bei — 13°. Bei Oxydation mit Salpetersäure entstand Bernsteinsäure.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 200, 55.

Wird das obenerwähnte Baryumsalz mit Schwefelsäure versetzt und erwärmt, so entsteht Lacton. Zugleich ist aber auch, und namentlich vor dem Erwärmen, freie Oxysäure vorhanden. Wenn die Lösung mit Aether extrahirt und der Aether schnell verdunstet wurde, setzen sich schneeähnliche, sauer reagirende Krystalle ab, welche jedoch bald wieder schmolzen.

Neben dem Lacton bilden sich aus der Dibromcapronsäure verschiedene Säuren. Das Calciumsalz der mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure wurde dargestellt.

	Berechnet für (C ₆ H ₇ O ₂) ₂ Ca + H ₂ O	Gefunden	
Ca	13.99	13.80	13.87 pCt.
H ₂ O	6.43	7.02	6.93 »

Das Salz hat also die Zusammensetzung des sorbinsauren Calciums. Dass die Säure, wie Engelhorn angiebt, identisch mit der Sorbinsäure ist, kann ich nicht bestimmt behaupten, denn ich habe aus dem Calciumsalz eine ölige Säure erhalten.

In dem Destillationsrückstand sind noch zwei Säuren vorhanden. Die eine giebt ein krystallisirtes Kaliumsalz (Oxyhydrosorbinsäure Engelhorn's), das entsprechende Salz der andern ist amorph. Dieses enthielt weniger Kalium und ist wahrscheinlich das Salz einer Dioxy-capronsäure. Auch bei gewöhnlicher Temperatur bei Einwirkung von Kaliumcarbonat giebt die Dibromcapronsäure Lacton. Die Lactonbildung findet jedoch hier, wie ein vergleichender Versuch gezeigt hat, langsamer statt, als bei der Monobromcapronsäure. — Ein durch Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Dibromcapronsäure in der Kälte erhaltenes Lacton enthielt 15.45 pCt. Br.

Auch die aus Sorbinsäure dargestellte feste Dibromcapronsäure giebt, mit Wasser behandelt, Lacton. Das aus diesem dargestellte Baryumsalz gab bei der Analyse

33.03 und 32.91 pCt. Ba.

Dass dieses Lacton oder Lactongemenge nicht identisch ist mit dem aus der Isodibromcapronsäure erhaltene, geht daraus hervor, dass bei dessen Oxydation ein Gemenge von Bernsteinsäure und Oxalsäure entsteht. Aus der festen Dibromcapronsäure wurde bei Behandlung mit Wasser Sorbinsäure regenerirt. Sie wurde wohlkrystallisirt erhalten.

Das Verhalten der Tetrabromcapronsäure zu Wasser wurde nicht untersucht. Engelhorn hat unter den hierbei gebildeten Produkten ein »indifferentes bromhaltiges Oel« beobachtet, woraus ersichtlich ist, dass auch hier Lacton entsteht.

Aus den Untersuchungen auf diesem Gebiet geht, also hervor, dass alle aus Sorbinsäure und Hydrosorbinsäure dargestellten Bromcapronsäuren beim Erhitzen in Wasser- oder alkalischer Lösung Lactone geben. Es liegt wohl ausser Zweifel, dass die Lactonbildung bei jeder von diesen von einer gewissen bestimmten Stellung eines Bromatoms im Verhältniss zur Carboxylgruppe, wahrscheinlich γ -Stellung, bedingt ist.

Helsingfors, März 1882.

124. Ed. Hjelt: Oxypropylmalonsäure und dessen Lacton.

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

Die Allylmalonsäure löst sich ziemlich leicht in rauchender Bromwasserstoffsäure. Aus der Lösung scheidet sich nichts ab, auch nicht bei Zusatz von Wasser. Die Lösung wurde zum freiwilligen Verdunsten in den Exsiccator über Natriumhydrat gestellt. Nachdem der dickflüssige Rückstand nicht mehr merkbar an Gewicht verlor, wurde eine Brombestimmung gemacht aber nur 7.84 pCt. Brom gefunden, während sich aus der Formel $C_6H_7BrO_4$ 34.33 pCt. berechnen.

Keine unveränderte Allylmalonsäure war vorhanden. Aus dem zuerst gebildeten Bromid ist also schon bei freiwilligem Verdunsten der grösste Theil des Broms ausgetreten. Der Rest trat sehr leicht beim Kochen mit Wasser aus. Als die Bromwasserstofflösung auf einem flachen Uhrglase verdunstete, setzten sich am Rande der Flüssigkeit Krystalle ab, aber wenn sie aus der Exsiccator herausgenommen wurden, schmolzen sie augenblicklich. Sie konnten deswegen nicht näher untersucht werden. Wahrscheinlich lag das unbeständige Bromid vor, welches in Berührung mit feuchter Luft Bromwasserstoff abgab.

Die zum Theil verdunstete Bromwasserstofflösung wurde mit Wasser gekocht. Bei Extraktion mit Aether wurde ein bromfreies, saures Oel erhalten. Diese Säure konnte, obgleich sie sorgfältig gereinigt wurde, unter keinen Bedingungen zum Erstarren gebracht werden. Sie bildete einen glycerinähnlichen Syrup.

	Berechnet für	Gefunden
C_6	50.00	50.1 pCt.
H_8	5.55	6.18 »
O_4	44.45	
	<hr/> 100.000	

Die Säure hat also dieselbe Zusammensetzung wie die Allylmalonsäure. Dass sie die erwartete Lactonsäure ist, geht aus den Salz-