

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  $\gamma$ -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 style="width: 50%; margin-left: 0;"/>	
	100.000	

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

untersuchungen hervor. Sie ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Aether.

Baryumsalz  $C_6H_8O_5Ba$ , aus der Säure durch Kochen mit Barytwasser dargestellt, schied sich in der Wärme in Form von feinen, verfilzten, wasserfreien Krystallnadeln ab.

Berechnet für		Gefunden			
$C_6$	24.24	—	—	24.06	pCt.
$H_8$	2.69	—	—	—	»
Ba	46.13	—	—	2.85	»
$O_5$	25.94	46.13	45.88	46.03	»
100.00					

Das einmal ausgefällte Salz löst sich schwer, sowohl in kaltem als warmem Wasser. Eine in der Kälte gesättigte Salzlösung wurde in den Exsiccator gestellt. Sie trocknete ein und hinterliess ein amorphes wasserfreies Salz. Das Salz ist unlöslich in Alkohol.

Aus einer Lösung des Baryumsalzes wurde das entsprechende Silbersalz als ein feinflockiger Niederschlag erhalten.

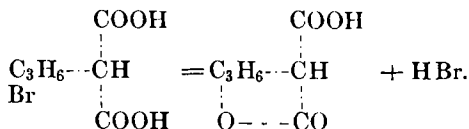
Berechnet für $C_6H_8O_5Ag_2$		Gefunden	
Ag	57.44	57.15 pCt.	

Durch Kochen der freien Säure mit Calciumcarbonat wurde das Calciumsalz als feine Blättchen, die in kaltem Wasser leichter als in warmem löslich waren, erhalten; (Calcium gef. 19.8, ber. 20.0 pCt).

Baryumsalz  $(C_6H_7O_4)_2Ba$ . Wird die Säure mit Baryumcarbonat in der Kälte neutralisirt, und die neutral reagirende Lösung abgedampft, so scheidet sich, wenn die Lösung concentrirt wird, ein Salz als blättrige Krystalle ab. Das Salz ist verschieden von dem oben beschriebenen Baryumsalze. Es löst sich leichter in Wasser und Alkohol als dieses. Es ist wasserfrei. Es wurde behufs der Analyse bei  $110^{\circ}$  getrocknet:

Berechnet $(C_6H_7O_4)_2Ba$		Gefunden	
		1.	2.
Ba	32.38	32.76	32.47 pCt.

Die aus der Bromwasserstofflösung erhaltene Säure ist also eine einbasische Lactonsäure, das Lacton einer Oxypropylmalonsäure. Das unbeständige Monobromid der Allylmalonsäure geht direkt in Lactonsäure über.



Das Baryumsalz der einbasischen Lactonsäure, obgleich nicht ganz frei von oxysaurem Salz, wurde auch erhalten, wenn das oxypropyl-

malonsaure Baryum mit Schwefelsäure versetzt und die Lösung gekocht und dann nach dem Erkalten mit Natriumkarbonat neutralisirt wurde.

Berechnet	Gefunden
Ba 32.38	33.54 pCt.

Es spaltet sich also aus der Oxysäure Wasser ab unter Bildung der einbasischen Lactonsäure. Dass diese Wasserabspaltung erst allmählich und nicht unmittelbar stattfindet, beweisen folgende Versuche. Die aus dem Baryumsalze freigemachte Oxysäure wurde unmittelbar mit Baryumkarbonat neutralisirt. Die filtrirte, neutral reagirende Lösung wurde abgedampft und das Salz bei 110° getrocknet.

Gefunden	
Ba	44.35 43.43 pCt.

Eine Lösung der freien Oxysäure wurde etwa zwei Minuten gekocht und dann in der Kälte neutralisirt. In dem Salze wurde nach constantem Gewicht bei 110°.

Gefunden	
Ba	38.87 pCt.

#### Verhalten der Lactonsäure bei Erhitzen.

Erhitzt man die Säure gegen 200°, so spaltet sich Kohlensäure ab, und unter 210° destillirt eine farblose Flüssigkeit über. Das Destillat reagirt schwach sauer. Aus dessen wässriger Lösung scheidet Kaliumcarbonat ein neutrales Oel ab. Dieses, welches Lactongeruch besitzt, siedet bei 207° (corr.) Es löst sich leicht in Wasser und erstarrt nicht bei -18°. Bei Behandlung mit Barytwasser wurde ein amorphes Baryumsalz erhalten.

Berechnet für $(C_5H_9O_3)_2Ba$	Gefunden
Ba 36.92	36.05 pCt.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass das Oel Valerolacton war; dessen Siedepunkt liegt nach Messerschmidt und Wolff<sup>1)</sup> bei 206 bis 207°. Die Constitution des Valerolactons ist durch ihre von Wolff ausgeführte Synthese bewiesen. Ihre Bildung aus der beschriebenen Lactonsäure zeigt, dass der Lactonsauerstoff auch in dieser die  $\gamma$ -Stellung einnimmt.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, März 1882.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 208, 92, resp. 104.