

0.2004 g gaben 0.1160 H₂O und 0.4570 CO₂. — 0.2008 g gaben 0.1086 H₂O und 0.4580 CO₂. — 0.2154 g mit Natronkalk verbrannt etc. erforderten 6.8 ccm Silberlösung, von der 1 ccm 0.01 NaCl.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	62.18	62.14	62.20	— pCt.
H	5.70	6.43	6.01	— »
N	7.25	—	—	7.56 »

Der Nachweis der Phenacetursäure ist von Wichtigkeit für die Frage der Entstehung der Hippursäure: er beweist die Richtigkeit der früher (l. c.) von uns ausgesprochenen Anschauung, dass auch die Hippursäure des Pflanzenfresserharns, wenigstens einem Theile nach, ihre Entstehung der Fäulniss von Eiweiss im Darmkanal verdankt.

Die Fäulniss von Eiweiss liefert, wie neuere Versuche uns überzeugen haben, neben Hydrozimmtsäure fast ausnahmslos kleinere Mengen Phenyllessigsäure und bis jetzt ist keine andere Quelle für die Entstehung dieser Säure im Thierkörper bekannt als die Fäulniss. Der Parallelismus in der Bildung beider Säuren ausserhalb des Körpers und in dem Vorkommen ihrer Umwandlungsproducte im Harn weist mit grosser Bestimmtheit auf dieselbe Quelle der Entstehung im Thierkörper hin.

641. Rudolph Fittig: Ueber Condensationsprodukte der Lactone.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Strassburg.]

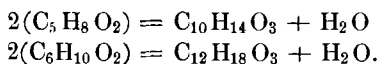
(Eingegangen am 30. Dezember.)

Schon bei der ersten Untersuchung der Lactone fand Bredt (Ann. 208, 58), dass Natrium und Natriumamalgam auf das Isocaprolacton unter Wasserstoffentwicklung und Bildung einer leicht zersetzlichen Natriumverbindung einwirken. Roser (Ann. 220, 254) beobachtete darauf, dass der Terebinsäure-Aether ein analoges Verhalten zeigt und dass man das gleiche Produkt, wie mit Natrium, auch bei der Einwirkung von Natriumäthylat erhält. Weitere Versuche zeigten mir dann, dass auch die eigentlichen Lactone mit Natriumäthylat bei sorgfältigem Ausschluss alles Wassers sofort reagiren. Auf meinen Wunsch haben die HH. Hermann Dubois und Hermann Rasch diese Reaction, der Erstere beim Caprolacton,

der Letztere beim Valerolacton eingehender studirt. Die beiden Lactone verhalten sich dabei ganz ähnlich. Werden sie in eine Lösung von 1 Theil Natrium in 10 Theilen ganz absolutem Alkohol (auf 1 Molekül Lacton 1 Atom Natrium) eingetragen, so findet Vereinigung unter Freiwerden von Wärme statt. Die so entstehenden Natriumverbindungen, welche durch Verdunsten des Alkohols im Vacuum und Waschen des Rückstandes mit Aether isolirt werden können, scheinen nach dem Ergebniss einiger Natrium-Bestimmungen durch direkte Vereinigung von gleichen Molekülen der Lactone und Natriumäthylat gebildet zu sein. Sie sind sehr wenig beständig und regeneriren beim Lösen in Wasser und Ansäuern die Lactone.

Erwärmt man aber das klare Gemisch der Lactone mit dem Natriumäthylat einige Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade und destillirt dann den Alkohol aus einem Kochsalzbade möglichst ab, so bleiben im Vacuum andere Natriumverbindungen zurück, welche beim Lösen in Wasser und Zusatz von Salzsäure schwere in Wasser sehr wenig lösliche, nicht saure Oele abscheiden, die durch Waschen mit kalter Natronlauge von einer kleinen Menge regenerirten Lactons befreit werden können.

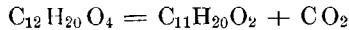
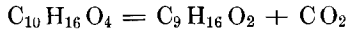
Die Verbindung aus dem Valerolacton hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_3$, die aus dem Caprolacton ist $C_{12}H_{18}O_3$. Sie sind also entstanden durch Zusammentreten von 2 Molekülen der Lactone unter Wasserabspaltung:



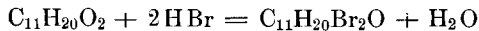
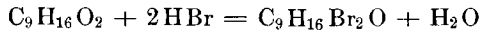
Beide Körper bilden schwach gelblich gefärbte, etwas dickflüssige Oele, die erst über 300° , aber wie es scheint, unter geringer Zersetzung sieden. Sie besitzen noch den allgemeinen Charakter der Lactone und lösen sich bei längerem Erwärmen mit verdünnter Natronlauge klar auf. Aus diesen Lösungen werden durch Salzsäure in der Kälte feste, schön krystallisirende Säuren gefällt, die in Wasser, Aether, Chloroform etc. sehr wenig löslich sind und sich am besten aus Aether-Alkohol umkrystallisiren lassen.

Die Analyse ergab für die Verbindung aus Valerolacton die Formel: $C_{10}H_{16}O_4$, für die aus Caprolacton die Formel: $C_{12}H_{20}O_4$. In kohlen-sauren Alkalien lösen sie sich schon in der Kälte sehr leicht und werden durch Salzsäure unverändert wieder gefällt. Die Analysen ihrer Salze zeigen, dass sie einbasisch sind. Diese Säuren sind demnach mit den ursprünglichen Lactonen polymer. Aus ihnen lassen sich die um ein Molekül Wasser ärmeren Lactone, aus welchen sie entstanden sind, nicht regeneriren, denn beim Erwärmen auf ihren Schmelzpunkt (130° für die Säure aus Valerolacton, 106° für die aus Caprolacton), bei längerem Kochen ihrer wässerigen Lösungen und

bei kurzem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zerfallen sie ganz glatt nach den Gleichungen:



in Kohlensäure und flüssige, mit den Wasserdämpfen sehr leicht flüchtige, auf Wasser schwimmende und darin wenig lösliche Verbindungen, die ohne weitere Reinigung sofort constant ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ bei 169.5° , $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ bei 209°) sieden. Dieselben Körper entstehen direkt aus den Lactonen $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ und $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ beim Kochen mit verdünnter Salzsäure. Sie sind keine Lactone mehr, sondern nähern sich in ihrem Verhalten viel mehr den Aldehyden und Ketonen. Beim Kochen mit starken Basen bleiben sie ganz unverändert, sie reduciren ammoniakalische Silberlösung und lösen sich in einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium bei mehrtägigem Stehen und häufigem Schütteln klar auf, indem sie damit Verbindungen eingehen, denn aus diesen Lösungen lassen sie sich nicht mit Aether ausschütteln, aber beim Erwärmen mit kohlenausem Natrium werden sie daraus unverändert wieder abgeschieden. Mit Wasserstoff (Natriumamalgam in alkoholischer wässriger Lösung) verbinden sie sich nicht. Salzsäures Hydroxylamin ist bei gewöhnlicher Temperatur und über 100° ohne Einwirkung darauf. Bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid bleiben sie unverändert. Brom wirkt selbst bei 0° und bei starker Verdünnung sehr energisch aber unter Entwicklung von Bromwasserstoff darauf ein. Mit Bromwasserstoff (bei 0° gesättigte wässrige Säure) verbinden sie sich bei 0° unter Austritt von Sauerstoff nach den Gleichungen



und diese Bromverbindungen, von denen die erstere prächtig krystallisirt (Schmelzpunkt 42°), die andere bisher nur flüssig erhalten wurde, regeneriren beim Erwärmen mit Wasser oder kohlenausem Natrium sofort die Körper, aus welchen sie entstanden sind.

Es ist nicht schwer, die beschriebenen Reaktionen in mehr oder weniger wahrscheinliche Formelbilder einzukleiden. Wir sehen davon ab und werden die merkwürdigen Verbindungen, bevor wir uns über ihre Constitution äussern, noch eingehender studiren.

Strassburg, den 28. December 1884.