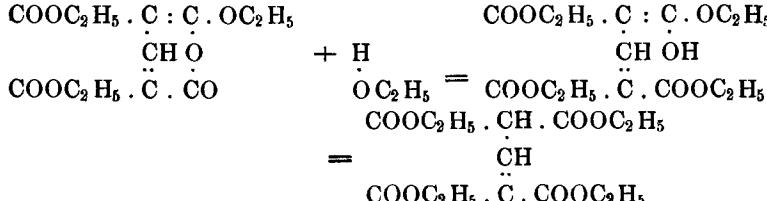


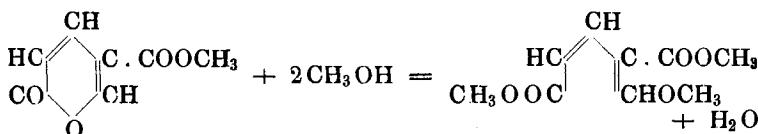
285. James Walker: Die Einwirkung von Alkoholen auf Lactone und Ester.

(Eingegangen am 9. Juni.)

Gelegentlich der Einwirkung von Aethyl- und Methylalkohol auf Camphersäureanhydrid, welche bei höheren Temperaturen unter Bildung der sauren Orthoester sich abspielt, machen Brühl und Braunschweig folgende Bemerkung: »Dass aber Lactone durch Erwärmung mit Alkoholen Ester liefern, ist bisher noch nie beobachtet worden¹⁾.«. Die Gültigkeit der daraus gezogenen Schlüsse habe ich angezweifelt, und den Fall der Bildung des äthoxybuttersauren Natriums aus Butyrolacton und Natriumäthylat als Beispiel einer ähnlichen Ringsprengung angeführt. Dies hat Hrn. Brühl veranlasst, seine frühere Behauptung zu wiederholen und die grösste Autorität in diesem Gebiete zum Zeugen gegen mich zu nehmen²⁾. Indessen ist wenigstens ein Fall bekannt, wo ein Lactonring durch directe Einwirkung von Aethylalkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur aufgespalten wird³⁾. Wird nämlich der (6)-Aethoxyl- α -pyron-(3.5)-dicarbonsäureester 24 Stunden mit Alkohol stehen gelassen, so nimmt er allmählich unter Bildung des Dicarboxylglutaconsäureesters die Elemente von Alkohol auf:



Durch gleichzeitige Einwirkung von Alkohol und Halogenwasserstoff wird der Ring des γ -Oxyisocapronsäurelactons gesprengt. In diesem Fall jedoch erhält man nicht den Ester einer Oxysäure, sondern den Ester der entsprechenden Halogensäure⁴⁾. Schliesslich hat in neuster Zeit v. Pechmann⁵⁾ beobachtet, dass Cumalinsäureester und ähnliche Körper durch Alkohol und Chlorwasserstoff esterificirt werden. Hier wird der Ester einer Aethersäure gebildet:



Aus diesen Beispielen ersieht man, dass der Lactonring verschiedenartig durch Alkohol aufgespalten werden kann. Man erhält

¹⁾ Diese Berichte 26, 290.

²⁾ Diese Berichte 26, 1099.

³⁾ Guthzeit und Dressel, diese Berichte 22, 1421.

⁴⁾ Bredt, diese Berichte 19, 513.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 273, 166.

entweder eine Aethersäure, oder den Ester einer Oxysäure (bezw. Halogensäure), oder auch schliesslich den Ester einer Aethersäure.

Da ein Lacton als innerer Ester einer Oxysäure angesehen werden darf, so entspricht die aus ihm durch Alkohol bewirkte Bildung eines oxysauren Esters, bei gewöhnlichen Carbonsäureestern dem Ersatz eines Alkoholradicals durch ein zweites. In der Regel misst man den Alkoholradicalen eine sehr geringe chemische Reactivität bei, sodass ein solcher Austausch von vornherein etwas befremdend erscheint. Es sind jedoch gelegentlich derartige Umsätze, z. B. bei den Kohlensäureestern, beobachtet worden. Um nun zu erfahren, ob der Umsatz zwischen einem Carbonsäureester und einem Alkohol wirklich mit Leichtigkeit stattfindet, habe ich folgende Versuche angestellt.

Aethyloxalat wurde mit der zehnfachen Menge (also einem grossen Ueberschuss) Methylalkohol zwei Stunden im Rohr bei 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Alkohol abdestillirt, wobei ein farbloses Oel zurückblieb, welches bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Krystallkuchen erstarrte. Die Substanz schmolz bei 51°, und war also Methyloxalat. Der umgekehrte Versuch wurde dann ausgeführt, indem ich Methyloxalat mit der zehnfachen Menge Aethylalkohol auf 160° erhitzte. Nach Entfernung des Alkohols bildete der Rückstand ein Oel, welches in der Kälte nicht erstarrte, und beim Destilliren fast vollständig bei 185—187° überging. Hier lag also Aethyloxalat vor.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die Wechselwirkung zwischen Ester und Alkohol mit relativer Leichtigkeit stattfindet, und dass die Reaction eine umkehrbare ist. Es muss jedoch daran erinnert werden, dass die Oxalsäureester viel reactionsfähiger als die meisten anderen Ester sind, so dass man erwarten müsste, dass bei den letzteren die entsprechenden Reactionen träger verlaufen würden, als bei den ersten.

London, University College.

286. E. Jahns: Vorkommen von Betaïn und Cholin im Wurmsamen.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Gelegentlich einer Untersuchung der in Südfrankreich verbreiteten *Artemisia gallica* Wild. fanden Heckel und Schlagdenhauffen¹⁾ in dieser Pflanze neben anderen Körpern eine beträchtliche Menge Santonin nebst einem demselben isomeren, harzartigen Körper, sowie

¹⁾ Compt. rend. 100 (1885), 804.