

### 335. Edv. Hjelt: Ueber zwei stereoisomere Methylcarbocaprolactonsäuren.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Vor einigen Jahren habe ich eine Mittheilung über isomere Allyl-äthyl- und Allylmethylbernsteinsäuren gemacht<sup>1)</sup>. Die damals beabsichtigte Untersuchung der aus den letztgenannten Säuren entstehenden Lactonsäuren ist erst später von Hrn. Herpman hier ausgeführt worden.

Die Ueberführung in Lactonsäuren geschah nach der von Fittig angegebenen Methode. Die beiden Allylmethylbernsteinsäuren wurden mit der 5fachen Menge Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, circa 15 Minuten gekocht, dann mehr Wasser zugesetzt und mit Aether extrahirt. Beim Abdunsten des Aethers wurden sowohl aus der Parasäure (Schmp. 147 bis 148°) als aus der Mesosäure (Schmp. 86 bis 87°) Krystalle erhalten, welche von einem Oele durchtränkt waren. Die Krystalle liessen sich leicht aus Wasser umkrystallisiren und wurden in wohlausgebildeten Prismen erhalten, die bei 140 bis 141° schmolzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}O_4$ .

Procente: C 55.81, H 6.98.

Gef. » » 55.44, » 7.04.

Zur Ermittlung der Basicität der Säure wurde sie mit Natronlauge titirt. 0.06 g der Säure wurden von 0.138 g Natronhydrat neutralisirt. Die 1 Mol. Natronhydrat entsprechende Menge beträgt 0.014. Die Säure ist somit einbasisch. Wenn die Säure mit Baryumhydratlösung gekocht, das überschüssige Baryumhydrat mit Kohlensäure entfernt und die Lösung abgedampft wurde, wurde das Salz der zweibasischen Oxyssäure in undeutlich krystallinischer Form erhalten:

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}O_5Ba$ , bei 110° getrocknet:

Procente: Ba 42.15.

Gef. » » 41.3.

Die Säure ist somit eine Lactonsäure und, da sie einen hohen Schmelzpunkt besitzt und in Wasser nicht leicht löslich ist, muss sie als die Paramethylcarbocaprolactonsäure angesehen werden.

Das oben erwähnte ölige Reactionsproduct erstarrte nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse. Die Krystalle waren nadelförmig, sehr leicht löslich in Wasser und niedrig schmelzend. Da die Säure schwer zu reinigen war, konnte kein constanter Schmelzpunkt festgestellt werden. Die Säure schmolz zwischen 60 und 68°.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}O_4$ .

Procente: C 55.81, H 6.98.

Gef. » » 55.2, » 6.92.

Die Titrirung zeigte, dass auch diese Säure einbasisch ist. (0.1282 g Säure wurde von 0.0305 g Natronhydrat statt berechneter

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 488.

0.0294 g neutralisirt). Das Baryumsalz der Oxysäure wurde wie oben angegeben dargestellt und enthielt 41.3 pCt. Baryum statt berechneter 42.15. Die Säure muss als die Mesomethylcarbocaprolactonsäure angesehen werden.

Es ist noch zu bemerken, dass die aus den isomeren Methylallylbernsteinsäuren entstehenden Producte vollkommen identisch sind, und es findet also bei Einwirkung der Schwefelsäure auch eine partielle Umlagerung der Parasäure in die Mesosäure und umgekehrt statt. In beiden Fällen entstehen circa 20 pCt. Paralactonsäure und 80 pCt. Mesolactonsäure.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

### 336. Edv. Hjelt: Ueber die Geschwindigkeit der Lactonbildung bei einigen Säuren der Zuckergruppe.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Dass auch bei gesättigten Verbindungen die intramolecularen Reactionen von der Configuration der Moleküle abhängig sind, kann schon a priori angenommen werden und ist auch in einzelnen Fällen thatsächlich erwiesen. E. Fischer hat in seiner zweiten Abhandlung über Synthesen in der Zuckergruppe<sup>1)</sup> darauf aufmerksam gemacht, dass die Lactonbildung bei den verschiedenen Oxysäuren der Zuckergruppe mit verschiedener Leichtigkeit stattfindet. Durch zuvorkommende Freundlichkeit dieses hochverehrten Collegen bin ich in den Besitz einiger hierhergehörigen Präparate gelangt, mit denen ich vergleichende Bestimmungen in Bezug auf die Geschwindigkeit der Lactonbildung gemacht habe. Die untersuchten Säuren sind: *l*-Gluconsäure, *l*-Gulonsäure, *l*-Mannonsäure, *l*-Arabonsäure und  $\alpha$ -Glucuheptonsäure, sowie von zweibasischen Säuren: Schleimsäure und Zuckersäure.

Die Versuchslösungen wurden in folgender Weise bereitet. Von den Lactonen wurde etwas mehr als  $\frac{1}{35}$  Grammolekül abgewogen, in der berechneten Menge  $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlauge gelöst und die Lösung, nachdem sie auf die Versuchstemperatur erwärmt war, mit 40 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure versetzt und auf 100 ccm verdünnt. Die Lösungen waren somit  $\frac{1}{25}$ -normal und enthielten ausserdem eine geringe Menge Natriumsalz der betreffenden Säure. Bei Gluconsäure und Arabonsäure ging ich von den Calciumsalzen aus, welche durch Versetzen mit der äquivalenten Menge Natriumcarbonat in Natriumsalze übergeführt wurden. Bei den Bestimmungen wurde die Menge der rückständigen Säure durch Titriren mit  $\frac{1}{50}$ -normal Natriumhydrat ermittelt. Es wurden bei den einbasischen Säuren 10 ccm, bei den zwei-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 3226.