

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.

basischen 20 ccm der Versuchslösung zur Titration angewendet. Die Versuchstemperatur war 52°. Bei der Titration wurde mit Eis abgekühlt.

Bei der Gluconsäure fand die Lactonbildung sehr langsam statt, beziehungsweise wurde die Oxyssäure so leicht wiedergebildet, dass genaue Resultate bei der Titrirung nicht erzielt wurden.

Die in den Tabellen angeführten Werthe für Ac sind nach der Formel  $Ac = x/A - x \cdot l/t$  berechnet.

Tab. I.

1-Mannonsäure A = 20				1-Gulonsäure A = 20			
Zeit in Min.	Verbr. ccm NaOH	Rück- ständige Säure in pCt.	Ac	Zeit in Min.	Verbr. ccm NaOH	Rück- ständige Säure in pCt.	Ac
I. 15	18.7	93.5	0.0050	I. 30	18.9	94.5	0.0019
40	16.95	84.7	0.0045	60	18.15	90.7	0.0017
60	16.2	81.0	0.0039	150	16.15	80.7	0.0016
100	15.1	75.5	0.0032	400	13.2	66.0	0.0012
150	14.23	71.1	0.0027	500	12.7	63.5	0.0011
220	13.35	66.7	0.0023	650	11.3	56.5	0.0012
400	12.75	63.7	0.0014	750	10.4	52.0	0.0011
480	12.4	62.0	0.0013				
II. 15	18.55	92.7	0.0052	II. 30	18.8	94.0	0.0021
40	17.18	85.9	0.0041	60	18.1	90.5	0.0017
60	16.34	81.7	0.0037	100	17.0	85.0	0.0018
100	15.1	75.5	0.0032	150	16.3	81.5	0.0015
150	14.7	73.5	0.0023	250	14.9	74.5	0.0014
				400	13.2	66.0	0.0012
				500	12.5	62.5	0.0012

Tab. II.

$\alpha$ -Glucoheptonsäure A = 20				1-Arabonsäure A = 20			
Zeit in Min.	Verbr. ccm NaOH	Rück- ständige Säure in pCt.	Ac	Zeit in Min.	Verbr. ccm NaOH	Rück- ständige Säure in pCt.	Ac
I. 15	19.6	98.0	0.0014	60	18.2	91.0	0.0016
60	18.4	92.0	0.0014	120	17.6	88.0	0.0011
100	17.2	86.0	0.0016	180	17.0	85.0	0.0010
220	14.7	73.5	0.0016	240	16.5	82.5	0.0009
300	13.65	68.2	0.0015	360	16.0	80.0	0.0007
450	12.1	60.5	0.0015	420	15.65	78.2	0.0007
500	11.6	58.0	0.0014				
600	10.45	52.0	0.0015				
II. 15	19.5	97.5	0.0017				
120	16.75	83.7	0.0017				
150	16.3	81.5	0.0015				
300	14.1	70.5	0.0014				

Bei den folgenden zweibasischen Säuren ist bei Berechnung der Zahlen vorausgesetzt, dass die Säuren nur in Lactonsäuren, nicht in Doppellactone übergehen. Nach dem Verlauf der Reaction zu urtheilen findet indessen bei der Schleimsäure wohl auch eine Doppel-lactonbildung statt.

Tab. III.

Zuckersäure				Schleimsäure			
Zeit in Min.	Verbr. ccm NaOH	Rück- ständige zweibas. Säure in pCt.	Ac	Zeit in Min.	Verbr. ccm NaOH	Rück- ständige zweibas. Säure in pCt.	Ac
I. 15	39.3	96.5	0.0024	I. 15	39.1	95.5	0.0031
30	39.2	96.0	0.0014	30	38.8	94.0	0.0021
60	38.6	93.0	0.0012	60	38.3	91.5	0.0015
120	37.9	89.5	0.0010	120	37.2	86.0	0.0013
240	36.3	81.5	0.0009	240	32.4	62.0	0.0025
360	35.5	77.5	0.0008	360	28.9	44.5	0.0034
420	35.1	75.5	0.0008	480	26.4	32.0	0.0044
				600	22.6	13.0	0.0118
II. 15	39.5	97.5	0.0017	II. 15	39.3	96.5	0.0025
30	39.2	96.0	0.0014	30	38.6	93.0	0.0025
60	38.8	94.0	0.0010	60	38.2	91.0	0.0016
120	37.3	86.5	0.0013	120	36.6	83.0	0.0017
240	35.9	79.5	0.0011	240	31.9	59.5	0.0028
360	34.8	74.0	0.0010	360	27.9	39.5	0.0042
420	34.1	70.5	0.0010	420	27.1	35.5	0.0043
480	32.9	64.5	0.0011	480	25.6	28.0	0.0053
				600	23.0	15.0	0.0094

Wenn man von der etwas grösseren Anfangsgeschwindigkeit bei der Mannonsäure absieht, ist der Unterschied in dem zeitlichen Verlauf der Reaction bei Mannonsäure, Gulonsäure und Glucoheptonsäure nicht gross, was bei graphischer Darstellung deutlich hervortritt. Dagegen zeigt die Gluconsäure, wie schon angegeben, unter den Versuchsbedingungen nur geringe Neigung zur Lactonbildung und auch bei der Arabonsäure verläuft diese sehr träge. Bei den zweibasischen Säuren ist der Unterschied auffallend gross. Die Schleimsäure lactonisirt sich bei der angewandten Temperatur bedeutend leichter als die Zuckersäure. Bestimmte Schlussfolgerungen in Bezug auf den Einfluss der Configuration auf die fragliche Reaction erlauben die wenigen Versuche nicht.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.