

Aehnlichkeit der molekularen Configuration bestehen müsse, etwa wie zwischen Schloss und Schlüssel, wenn eine Reaction erfolgen soll, findet sich folgende Bemerkung:

»Sie (die Hypothese) hat mich veranlasst, die bei der alkoholischen Gährung der Monosaccharide gemachten Erfahrungen bei den Glucosiden zu verfolgen; sie stellt der experimentellen Forschung weiter das ganz bestimmte und angreifbare Problem, dieselben Unterschiede, welche wir in der enzymatischen Wirkung beobachteten, bei einfacheren, asymmetrisch gebauten Substanzen von bekannter Constitution aufzusuchen, und ich zweifle nicht, dass schon die nächste Zukunft uns hier werthvolle Resultate bringen wird.«

Im Anschluss daran habe ich auch einen Versuch über die Hydrolyse des Rohrzuckers einerseits durch *d*-, andererseits durch *l*-Camphersäure beschrieben, den ich unternahm, weil es mir möglich schien, dass schon hier ein Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit hervortrete. Derselbe ist allerdings negativ ausgefallen, und ich gestehe gerne, dass die HHrn. Marckwald und Mc. Kenzie glücklicher in der Wahl des Versuches gewesen sind. Aber es geht daraus doch deutlich hervor, dass ihre Beobachtungen ganz in den Rahmen der Ideen fallen, welche ich bei dem Studium der Enzymwirkungen verfolgt habe.

Ich benutze diese Gelegenheit, um ein schon älteres Versehen meinerseits zu berichtigen. Bei der Beschreibung des racemischen Methylmannosids, welches ein geringeres spec. Gewicht als die activen Componenten hat, haben Beensch und ich bemerkt¹⁾, dass man die Verminderung der Dichte bei der Racemisirung bis dahin nicht beobachtet habe. In Wirklichkeit waren aber schon einige Monate früher von Walden²⁾ solche Fälle bekannt gemacht worden.

536. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Vierundzwanzigste, vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 27. December.)

Ueber ϵ -Lactone.

Da der Satz, dass aliphatische Oxysäuren nur dann ein Lacton geben, wenn die Oxygruppe in der γ - oder δ -Stellung befindlich ist, bis vor Kurzem für allgemein gültig gehalten und vielfach zur Constitutionsbestimmung von Oxysäuren benutzt wurde, haben alle Ausnahmen von dieser Regel eine besondere Wichtigkeit.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2931.

²⁾ Diese Berichte 29, 1692.

Die erste, mit Sicherheit festgestellte Ausnahme bildet die vor einem Jahre von Villiger und mir¹⁾ beschriebene β -Lactonsäure der *gem*-Dimethyläpfelsäure. Dieses β -Lacton bildet sich, wenn man Brom-*gem*-Dimethylbernsteinsäure mit Silberoxyd behandelt und kann leicht durch Alkalien in die *gem*-Dimethyläpfelsäure verwandelt werden. Da die umgekehrte Reaction — die Rückbildung des Lactons aus der Oxysäure — aber nicht gelang, so ist dieses β -Lacton kein vollkommenes Analogon für die γ - und die δ -Lactone.

Ferner hat Eugen Oehler²⁾ schon vor drei Jahren in der vierzehnten Mittheilung über Ortsbestimmungen in der Terpenreihe die Existenz eines ϵ -Lactons wahrscheinlich gemacht, indem er beobachtete, dass bei der Destillation einer ϵ -Oxysäure Wasser abgespalten und ein Oel gebildet wird, welches sich wie ein Lacton verhielt. Da Hr. Oehler durch äussere Verhältnisse verhindert war, die Untersuchung weiter fortzusetzen, hat Hr. Otto Seuffert dies übernommen und im Folgenden nachgewiesen, dass in der Substanz von Oehler wirklich ein ϵ -Lacton vorliegt, welches alle Eigenschaften eines γ - oder δ -Lactons besitzt. Die obige Regel muss daher eine Erweiterung in dem Sinne erfahren, dass unter Umständen auch ϵ -Oxysäuren wahre Lactone geben können, während von β -Oxysäuren Lactone existiren, die bisher nicht durch Wasserabspaltung aus den Oxysäuren regenerirt werden konnten.

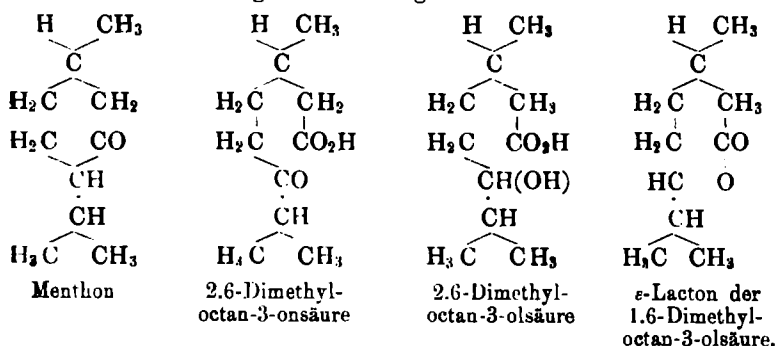
Otto Seuffert: Ueber das ϵ -Lacton der
2,6-Dimethyloctan-3-olsäure.

Oehler hat die durch Oxydationssprengung des Menthons erhaltene Ketonsäure durch Reduction in eine Alkoholsäure verwandelt, welche beim Erhitzen Wasser verlor, unter Bildung einer lacton-ähnlichen Substanz, die er aber nicht näher untersucht hat. Seine Vermuthung, dass in diesem Körper ein ϵ -Lacton vorliegt, ist durch die folgende Untersuchung bestätigt worden. Es hat sich dabei aber auch herausgestellt, dass sowohl die Alkoholsäure als auch das Lacton in zwei geometrisch isomeren Formen existiren, welche durch Oxydation in ein und dieselbe, und zwar in die ursprüngliche Keton-säure zurückgeführt werden können. Da die Ketonsäure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält und optisch-activ ist, und da ferner durch Reduction der Ketonsäure ein zweites asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht, kann das Auftreten der Alkoholsäure in zwei geometrisch verschiedenen Formen nicht auffallen. Zahlreiche Beispiele für ein solches Verhalten sind bekannt. Dagegen ist bemerkenswerth, dass beide Formen der Alkoholsäure ein Lacton bilden, wobei allerdings dahingestellt bleiben muss, ob dies mit gleicher Leichtigkeit geschieht.

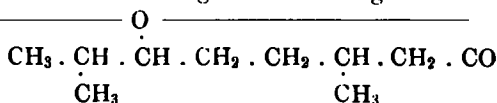
¹⁾ Diese Berichte 30, 1954.

²⁾ Diese Berichte 29, 27.

In der folgenden Tabelle sind die Formeln der in Betracht kommenden Verbindungen zusammengestellt:



Das Lacton kann auch folgendermaassen geschrieben



und nach der Genfer Nomenclatur als

2.6-Dimethyloctansäure-3.8-olid

bezeichnet werden.

Experimentelles.

Die 2.6-Dimethyloctan-3-olsäure wurde genau nach den Angaben von A. Baeyer und E. Oehler dargestellt.

Bei der Destillation der gelb gefärbten ε-Oxysäure unter ca. 20 mm Druck spaltete sich bei 130° lebhaft Wasser ab; von 133° an ging Flüssigkeit über, die Temperatur stieg langsam bis auf 155°, wo wieder eine lebhaft Wasserdevelopmentwicklung stattfand. Darauf sank die Temperatur wieder etwas und das Destillat ging wieder lebhafter über; dies wiederholte sich mehrmals, bis die Temperatur auf 175° gestiegen war, wo die Destillation abgebrochen wurde. Das klare, schwach gelblich gefärbte Destillat reagierte noch schwach sauer.

Um zu versuchen, ob durch wiederholte Destillation im Vacuum die demnach noch im Destillat vorhandene, unverändert gebliebene Oxysäure in das Lacton übergeführt werden könnte, wurde nochmals im Vacuum fractionirt. Diesmal wurden 2 Fractionen getrennt:

1. Fraction von 133—155°: reagierte nur noch schwach sauer, fast farblos, leicht flüssig.

2. Fraction von 155—175°: reagierte stark sauer, gelb gefärbt, ölig, löst sich in Sodalösung.

Es scheint also immer ein Theil der Oxysäure unverändert zu bleiben.

Die erste Fraction wurde mit verdünnter, überschüssiger Sodalösung tüchtig durchgeschüttelt, zweimal ausgeäthert und der Aether abdestillirt. Das so gewonnene

-Lacton der 2.6-Dimethyloctan-3-olsäure

war ganz schwach gelb gefärbt, reagierte vollständig neutral und gab beim Schütteln mit verdünnter Sodalösung nichts mehr ab.

Beim Ansäuern der zum Ausschütteln der Fraction 1 verwendeten Sodalösung fiel die Oxyssäure ölig aus — sie wurde durch Ausäthern isolirt — ca. 10 pCt. des Destillats 1.

Das ϵ -Lacton ging nunmehr unter ca. 17 mm Druck bei 128—130° vollständig einheitlich über, konnte aber selbst durch zweimalige Destillation unter vermindertem Druck nicht vollständig farblos erhalten werden.

Die Analyse der Flüssigkeit ergab:

0.1821 g Sbst.: 0.4683 g CO₂, 0.1745 g H₂O.

0.2663 g Sbst.: 0.6850 g CO₂, 0.2605 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.59, H 10.59.

Gef. » 70.14, 70.15, » 10.65, 10.87.

In eine Kältemischung gebracht, erstarrte das Lacton vollständig, um bei gewöhnlicher Temperatur zum grössten Theile wieder zu schmelzen. Ein in die schmelzende Masse eingetauchtes Thermometer zeigte während des Schmelzprocesses + 8 — + 10°.

Jedoch schmolz nicht Alles wieder, und der nicht schmelzende Theil bildete beim Stehen über Nacht schöne tafelförmige Krystalle, von denen das flüssige Lacton abgesaugt wurde. Die Krystalle schmolzen bei 47°. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade gaben sie eine wasserhelle Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrte.

Die Analyse ergab auch für sie die Formel des ϵ -Lactons:

0.1690 g Sbst.: 0.4370 g CO₂, 0.1647 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.59, H 10.59.

Gef. » 70.53, » 10.82.

Dieses hochschmelzende Lacton war in Wasser und in verdünnter Sodalösung nicht löslich, seine Lösung in Alkohol zeigte sich beständig gegen Permanganat. Nachdem so die höher schmelzende Modification des Lactons isolirt war, verflüssigte sich das in Kältemischung zum Krystallisiren gebrachte Lacton bei gewöhnlicher Temperatur vollständig.

Es wurde von den Krystallnadeln, die sich in der Kälte gebildet hatten, eine Probe heraus genommen und als Flüssigkeit analysirt:

0.1500 g Sbst.: 0.3873 g CO₂, 0.1403 g H₂O.

0.1735 g Sbst.: 0.4476 g CO₂, 0.1683 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.59, H 10.59.

Gef. » 70.51, 70.36, » 10.39, 10.78.

Auch dieses niedrig schmelzende Lacton reagirte vollständig neutral, war in Wasser unlöslich, gegen Permanganat in alkoholischer Lösung beständig und löste sich nicht in kalter verdünnter Sodalösung¹⁾.

In heisser Natronlauge lösten sich beide Modificationen auf, die hoch schmelzende jedoch bedeutend schwerer, als die niedrig schmelzende.

Die beiden Modificationen der 2.6-Dimethyloctan-3-olsäure.

Das bei 47° schmelzende Lacton wurde durch längeres Kochen mit Natronlauge gelöst. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fiel die Oxysäure anfangs ölig aus. Sie wurde jedoch beim Abkühlen krystallinisch. In Aether aufgenommen, gab sie nach dem Verdampfen des Aethers schöne weisse Nadeln. Dieselben wurden nochmals in Aether gelöst und etwas Lignoïn, in welchem sie schwer löslich waren, zugesetzt; nach dem Verdunsten des Aethers erhielt man schöne Nadelchen vom Schmp. 65°. Dieselben wurden auf Thon im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und ergaben bei der Analyse die Zusammensetzung der 2.6-Dimethyloctan-3-olsäure:

0.1422 g Sbst.: 0.3315 g CO₂, 0.1386 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₃. Ber. C 63.83, H 10.64.

Gef. » 63.58, » 10.83.

Diese krystallisirte Oxysäure reagirt sauer, ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Sodalösung, woraus sie durch verdünnte Schwefelsäure wieder gefällt wird.

Ganz ebenso wurde aus der Lösung des niedrig schmelzenden Lactons in heisser Natronlauge die entsprechende Oxysäure abgeschieden und durch Ausäthern isolirt; diese Oxysäure konnte aber in der Kältemischung auch nicht durch Einbringen einer Spur der krystallisirten Oxysäure zum Erstarren gebracht werden.

Durch Versetzen der Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhielt man ein gut krystallisirtes Silbersalz.

Die Analyse des aus heissem Wasser umkrystallisirten Silbersalzes stimmte auf die Formel, die auch Baeyer und Oehler bei der Analyse desselben Salzes gefunden hatten:

0.1312 g Sbst.: 0.0477 g Ag.

C₁₀H₁₉O₃Ag. Ber. Ag 36.61. Gef. Ag 36.36.

Ueberführung der beiden Oxysäuren in die Ketosäure und das Oxim derselben.

Die flüssige *t*-Oxysäure wurde mit etwas mehr, als der berechneten Menge Bichromat und Schwefelsäure nach Beckmann²⁾ bei

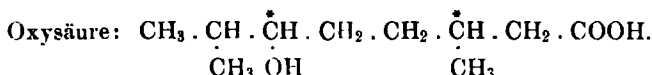
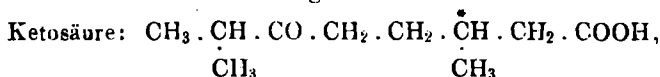
¹⁾ Der Siedepunkt wurde unter 12 mm Druck bei 135° gefunden.

²⁾ Ann. d. Chem. 250, 315.

60—70° oxydirt, das überschüssige Bichromat mit Natriumbisulfit reducirt, ausgeäthert und der Aether abdestillirt. Es hinterblieb die Ketosäure, die durch Chromverbindungen noch grün gefärbt war. Zur Reinigung davon wurde sie in heissem Ammoniakwasser gelöst und von dem ausgeschiedenen Chromhydroxyd abfiltrirt. Nach dem Ansäuern wurde die Ketosäure durch Ausäthern isolirt. Sie war schwach gelb gefärbt. Durch Lösen in Soda und Versetzen mit salzsaurem Hydroxylamin in überschüssiger Sodalösung wurde sie in das Oxim übergeführt. Nach 12-stündigem Stehen wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die 2.6-Dimethyl-3-oximidosäure fiel aus und löste sich in der überschüssigen Schwefelsäure wieder auf; sie wurde durch Ausäthern isolirt und nach zweimaligem Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Wasser ihr Schmelzpunkt bei 97° bestimmt (Baeyer und Oehler: 103°, Mehrländer: 96.5°). Auch unter dem Mikroskop zeigten die Krystalle dieselben Formen wie die direct aus dem Menthon gewonnene Oximidosäure.

Die krystallisirte Oxyssäure ergab, genau ebenso behandelt, dieselbe Oximidosäure, die unter dem Mikroskop und durch den Schmelzpunkt (96°) identificirt wurde.

Die Isomerie der beiden Oxyssäuren und demnach auch der beiden Lactone scheint also durch das Hinzukommen eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms bedingt zu sein:



Die Untersuchung auf optische Activität ergab jedoch keine Aufklärung hierüber.

Das Gemisch beider Lactone, wie es bei der Destillation (Sdp. 128—130°, 17 mm Druck) erhalten worden war, ergab in einer Lösung von 2 g des Lactons in 4 g absolutem Aether eine Drehung von 6° 40' nach links.

5.5 g des flüssigen Lactons (Schmp. 48°), gelöst in 5.5 g absolutem Aether, ergaben im Mittel eine Drehung von 11½° nach links.

0.5 g festes Lacton (Schmp. 47°), in 4 g absolutem Aether gelöst, ergaben eine Drehung von 1° 40' nach links — Alles im 10 cm-Rohr.

Zum Vergleich auf 10-procentige Lösung umgerechnet, dreht also im 10 cm-Rohr:

das Gemisch beider Lactone	um 2° 0' nach links
das bei 8—10° schmelzende Lacton	» 2° 18' » »
das bei 47° »	» 1° 20' » »