

647. Rudolph Fittig: Ueber Lactone, Lactonsäuren und verwandte Körper.

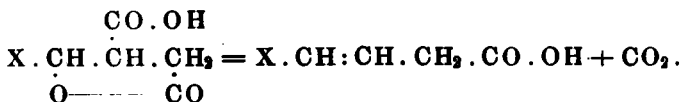
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 21. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

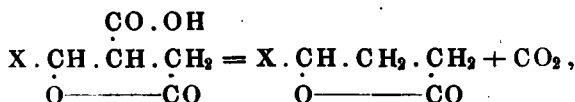
Da die Untersuchung, über welche ich schon früher einige Mittheilungen gemacht habe, eine grössere Ausdehnung gewonnen hat, als ich anfänglich beabsichtigte, und sich dadurch der Abschluss und die Publication der umfangreichen Arbeit verzögert, gestatte ich mir heute, aus dem bereits gesammelten, sehr reichen Material einige weitere kurze Mittheilungen zu machen, welche vielleicht für die auf verwandten Gebieten arbeitenden Fachgenossen von Interesse sein können.

I. Ueber das Verhalten der Lactonsäuren beim Erhitzen und deren Aether gegen Natriumäthylat.

Die durch Vereinigung der Aldehyde mit der Bernsteinsäure gebildeten, mit der Paraconsäure homologen Lactonsäuren verflüchtigen sich bei der Destillation theilweise unzersetzt, grösstentheils aber zerfallen sie in Kohlensäure und einbasische ungesättigte Säuren

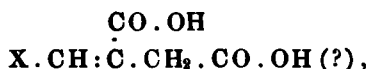


Daneben entstehen immer, aber meistens in untergeordneter Menge (Ausnahme nur bei der Terebinsäure) die mit den einbasischen Säuren isomeren Lactone



welche identisch sind mit denjenigen, welche man in quantitativer Ausbeute aus den gleichzeitig gebildeten ungesättigten Säuren bei successiver Behandlung mit Bromwasserstoff und siedendem Wasser gewinnt.

Ausserdem aber entstehen bei der Destillation, wie es scheint regelmässig, kleine Mengen der mit den Lactonsäuren isomeren zweibasischen ungesättigten Säuren



die in Form ihrer Anhydride übergehen.

So verhält sich bekanntlich die Paraconsäure, welche nach Swarts in Citraconsäureanhydrid übergeht. Ich habe den Versuch von Swarts mehrmals wiederholt und kann die Richtigkeit seiner Angaben nicht nur bestätigen, sondern noch hinzufügen, dass sich neben Citraconsäureanhydrid keine nachweisbare Menge von Butyrolacton oder einer ungesättigten Säure bildet. Diese Umwandlung der Lactonsäure in das Anhydrid einer zweibasischen Säure, welche hier ausschliesslich stattfindet, wird bei den homologen Paraconsäuren um so mehr zur Nebenreaction, je höher die betreffende Säure in der homologen Reihe steht. Die Annahme, dass die moleculare Umlagerung der Lactonsäuren in die ungesättigten zweibasischen Säuren der primäre Process sei und die ungesättigten einbasischen Säuren und Lactone erst aus letzteren durch Kohlensäure-Abspaltung gebildet werden, ist unzulässig, denn alle diese zweibasischen Säuren, welche ich rein unter Händen gehabt habe, geben bei der Destillation nicht Kohlensäure, sondern nur Wasser ab und gehen einfach in ihre Anhydride über.

Die gleichen zweibasischen ungesättigten Säuren erhält man in fast quantitativer Ausbeute durch Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf die Aether der Lactonsäuren. Diese von Roser und Frost bei der Terebinsäure zuerst studirte Reaction findet mit gleicher Leichtigkeit bei allen Lactonsäuren aus Aldehyden und Bernsteinsäure statt. Sie ist eingehend studirt worden von Hrn. Leoni bei der Phenylparaconsäure und von Hrn. Kraencker bei der Isobutylparaconsäure aus Isovaleraldehyd und Bernsteinsäure.

Ganz anders aber und mehr den Lactonen (s. diese Berichte XVII, 3012) analog verhalten sich die Aether anders constituirter Lactonsäuren gegen Natriumäthylat, wie die von Dr. S. Levy und mir ausgeführte Untersuchung des Terpenylsäureäthers ergeben hat (kurze Mittheilung darüber Arch. d. sc. phys. et natur. [3] 15, 189).

II. Ueber das normale Heptolacton.

(Nach Versuchen von Dr. Albrecht Schmidt.)

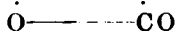
Normaler Butyraldehyd giebt mit Bernsteinsäure die Propyl-



paraconsäure, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$, welche gut krystallisirt und



bei 73.5° schmilzt. Aus ihr lässt sich leicht die bei $224 - 226^\circ$ siedende Heptylsäure $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ und das damit isomere Heptolacton

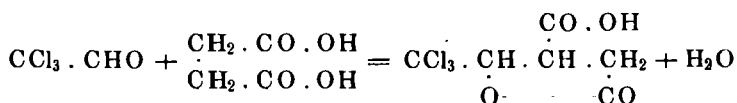


gewinnen. Letzteres siedet constant und ohne Veränderung bei 232 bis 233° , es wird weder bei der Destillation noch bei achttägigem

Stehen seiner wässrigen Lösung sauer, verhält sich vielmehr in jeder Beziehung wie die übrigen von mir untersuchten Lactone. Das auffällige Verhalten, welches Kiliani (diese Berichte XIX, 1128) an dem aus Dextrosecarbonsäure bereiteten Heptolacton beobachtet hat, zeigt demnach unsere Verbindung nicht, aber das Lacton von Kiliani dürfte doch wohl identisch damit und die Ursache der abweichenden Eigenschaften in einer ungenügenden Reinigung der Verbindung von Kiliani zu suchen sein. Darauf deuten ja auch die Resultate von Kiliani's Analysen hin.

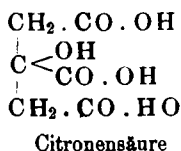
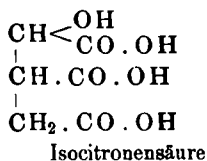
III. Ueber die Isocitronensäure.

Wie alle Aldehyde, lässt sich auch das Chloral leicht mit zweibasischen Säuren vereinigen. Mit bernsteinsäurem Natrium und Essigsäureanhydrid erhitzt, liefert es nach der Gleichung



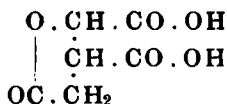
die Trichlormethylparaconsäure, eine in kaltem Wasser schwer lösliche, prächtig krystallisirende, bei 97° schmelzende Verbindung, welche schon vor längerer Zeit von Hrn. Dr. Ott dargestellt ist. Sie ist das Substitutionsproduct der aus gewöhnlichem Aldehyd und Bernsteinsäure unter den gleichen Bedingungen entstehenden, von Hrn. Michel dargestellten Methylparaconsäure, welche ebenfalls gut krystallisirt, bei 78° schmilzt und kaum eine Aehnlichkeit mit der Säure besitzt, welche Gantter (Dissertation Würzburg 1878, vergl. auch Bischoff und Rach, Ann. Chem. Pharm. 234. 80) beschreibt und die damit identisch sein sollte.

Die interessanteste Zersetzung, welche die Trichlormethylparaconsäure erleidet, ist die beim Behandeln mit Basen. Wie Hr. Miller gefunden hat, spaltet sie, mit überschüssigem Barytwasser versetzt, schon in der Kälte und rasch in der Wärme alle drei Chloratome als Chlorbaryum ab und geht glatt in das Baryumsalz der Isocitronensäure, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{Ba}_3$, über, welches ichs beim Erwärmen als ein in Wasser unlöslicher Niederschlag abscheidet. Aus diesem Salz lässt sich die Isocitronensäure, deren Constitution sich aus ihrer Bildung ergibt



nicht unverändert isoliren, weil sie in Aether nicht löslich ist und

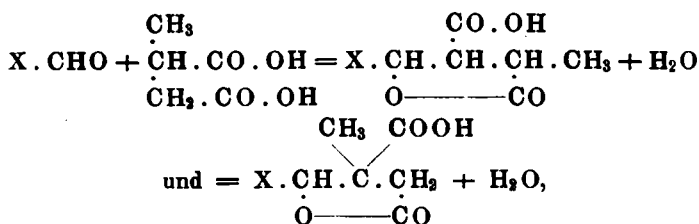
beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung, selbst im Vacuum, in die Lactonsäure



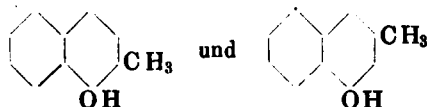
übergeht, welche krystallinisch erstarrt, in Wasser in jedem Verhältniss löslich ist und sich von Verunreinigungen am leichtesten durch Lösen in Aceton befreien lässt. Mit Basen geht diese Lactonsäure wieder in die Salze der Isocitronensäure über, welche viele Aehnlichkeit mit den citronensauren Salzen zeigen. So wird z. B. auch das Calciumsalz nicht in der Kälte, aber bei Siedhitze sofort, als ein in Wasser fast unlöslicher Niederschlag gefällt.

4. Ueber Methylnaphtole und β -Methylnaphtalin (nach Versuchen von Hrn. Liebmann).

Bei der Vereinigung von Aldehyden mit der Brenzweinsäure bilden sich, wie ich bereits früher mitgetheilt habe, immer zwei isomere Lactonsäuren neben einander



und auch bei der Anwendung von Benzaldehyd entsteht, besonders wenn man die Temperatur bei der Reaction nicht über 100° steigen lässt — neben der früher (siehe Ann. Chem. Pharm. 216, 119) untersuchten, bei 177° schmelzenden Phenylhomoparaconsäure die isomere Phenylisohomoparaconsäure, welche ebenfalls vortreflich krystallisirt und schon bei 124.5° schmilzt. Beide Säuren sind genau untersucht worden. Sie verhalten sich bei den meisten Reactionen einander sehr ähnlich und liefern beide bei der trocknen Destillation — neben Phenylbutylenen, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$, ungesättigten Säuren, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ und kleinen Mengen der damit isomeren Lactone — Methylnaphtole in nicht ganz unerheblicher Quantität. Sie verhalten sich demnach in dieser Hinsicht der Phenylparaconsäure analog. Die beiden Methylnaphtole sind β -Methyl- α -oxynaphtaline von den Formeln.



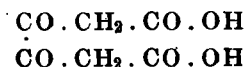
und wir haben Grund zu der Annahme, dass die erstere Formel dem

Methylnaphtol aus der Methylhomoparaconsäure von Penfield zukommt. Es bildet gelb gefärbte Nadeln mit dem Schmelzpunkt 89° und die gelbe Farbe ist ihm eigen, denn es löst sich in siedendem Wasser absolut farblos auf und krystallisirt auch nach sehr häufigem Umkrystallisiren, selbst im Dunkeln, wieder gelb gefärbt aus. Dagegen ist das aus der Phenylisohomoparaconsäure entstehende Methylnaphtol vollkommen farblos, schmilzt bei 92° und zeichnet sich auch durch grössere Beständigkeit aus. Charakteristisch für beide Verbindungen ist, dass sie mit Chlorkalklösung sofort einen grünen, nach einiger Zeit gelb werdenden Niederschlag geben.

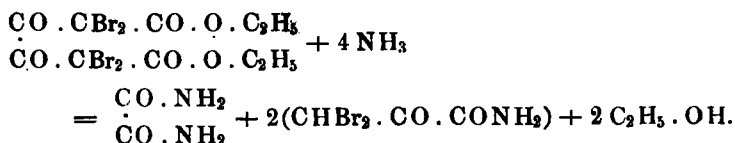
Bei der Destillation über erhitztem Zinkstaub gaben beide Verbindungen glatt β -Methylnaphtalin, $C_{10}H_7 \cdot CH_3$, welches in der Vorlage sofort krystallinisch erstarrt. Dasselbe ist dem Naphtalin äusserlich und im Geruch sehr ähnlich, krystallisirt aus Alkohol in grossen perlmutterglänzenden Nadeln und schmilzt constant zwischen 37 und 38° , also immerhin noch 5° höher, als Schulze (diese Berichte XVII, 843) fand. Es ist sehr gut charakterisirt dadurch, dass es selbst in stark verdünnter alkoholischer Lösung mit alkoholischer Pikrinsäurelösung sofort einen aus tiefgelben Nadeln bestehenden Niederschlag giebt. Den Schmelzpunkt dieser Verbindung fanden wir, in Uebereinstimmung mit Schulze's Angaben, bei 115° .

5. Ueber das Diacetyl.

Daimler und ich haben vor Kurzem (diese Berichte XX, 202) durch Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Oxaläther und Chloressigsäureäther den schön krystallisirenden Aether der Ketipinsäure erhalten und daraus die Säure selbst isolirt. Nach weiteren Versuchen von Dr. Daimler kann es kaum noch einem Zweifel unterliegen, dass dieser Diketonsäure die Formel

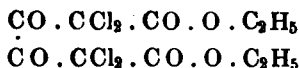


zukommt, denn das schon früher beschriebene Tetrabromsubstitutionsproduct des Aethers spaltet sich mit Ammoniak glatt in Alkohol, 1 Molekül Oxamid und 2 Moleküle Dibromacetamid



Eine gleiche Spaltung haben Hantzsch und Zeckendorf vor Kurzem (diese Berichte XX, 1308) bei dem sogenannten Tetrachlor-

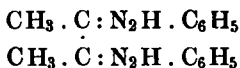
diketo adipinsäureäther aus Dioxychinondicarbonsäureäther beobachtet und daraus für diese Verbindung ebenfalls die Formel



abgeleitet, ohne dass sie, wie es scheint, auf die Beziehungen ihrer Verbindung zu dem Ketipinsäureäther aufmerksam geworden sind. Diese Beziehungen sind nun aber in der That sehr nahe, denn, wie Hr. Daimler gefunden hat, geht der Ketipinsäureäther, wenn in seine erwärmte Chloroformlösung Chlorgas geleitet wird, glatt in die Verbindung von Hantzsch und Zeckendorf über.

Wir haben dann weiter bereits erwähnt, dass die freie Ketipinsäure bei der trocknen Destillation unter Kohlensäure-Entwicklung eine gelbe, leicht flüchtige, stark chinonartig riechende Flüssigkeit liefert. Diese Reaction ist seitdem von Hrn. Keller eingehender studirt worden, und dabei hat sich ergeben, dass das Zersetzungsproduct das so lange vergeblich gesuchte einfachste Diketon, das Diacetyl oder Dimethyldiketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, ist. Es bildet eine rein gelbe, bei $87-89^\circ$ siedende Flüssigkeit von sehr an Chinon erinnerndem Geruch und ist in Wasser ziemlich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mit gelber Farbe löslich. Schweflige Säure entfärbt die wässrige Lösung sofort, aber ohne Bildung von Schwefelsäure. Aus der entfärbten Lösung lässt sich mit Aether nichts ausschütteln, und beim Verdunsten im Vacuum tritt schliesslich wieder der Geruch des Diketons auf und es bleibt kein merklicher Rückstand. Offenbar bildet sich eine lose Verbindung des Diketons mit schwefliger Säure, die sich im Vacuum schon wieder spaltet.

Wird das Diacetyl (1 Molekül) in ätherischer Lösung mit Phenylhydrazin (2 Moleküle) versetzt, so scheidet sich nach mehrstündigem Stehen die Verbindung



in prächtigen, schwach gelblichen Nadeln ab, die in Aether schwer, in Alkohol fast unlöslich sind und sich am besten aus Benzol umkrystallisiren und farblos erhalten lassen. Die Verbindung schmilzt bei 236° unter Zersetzung.

Sehr charakteristisch ist die Reaction des Diacetyls mit Hydroxylamin und vermittelst derselben lassen sich noch sehr kleine Mengen des Diketons scharf nachweisen. Versetzt man nämlich die verdünnte wässrige Lösung mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, der man vorher die erforderliche Menge von kohlensaurem Natrium zugesetzt hat, so scheidet sich nach kurzem Stehen das in Wasser

wenig lösliche Dioxim $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$ als rein weisser krystall-
 nischer Niederschlag ab. Diese Verbindung ist sehr beständig,
 schmilzt ohne Zersetzung bei 234° und sublimirt dabei theilweise.

Ueber weitere Reactionen des interessanten Diketons werden wir
 später berichten.

Strassburg i./E., den 18. November 1887.

648. Hugo Erdmann: Ueber die Umwandlung der Naphtylaminsulfosäuren in Dichlornaphtaline.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 19. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Der sicherste Weg zur Erforschung der Constitution der so mannigfaltige Isomeren darbietenden disubstituirten Naphtaline wird, wie ich an anderem Orte¹⁾ ausgeführt habe, Ueberführung in die entsprechenden Dichlornaphtaline sein. Viele Naphtalinderivate lassen sich nun durch Phosphorpentachlorid direct in gechlorte Derivate überführen; die Amidosulfosäuren aber pflegt man zu diesem Ende erst zu diazotiren, die Diazoverbindung in siedendes Wasser bezw. verdünnte Schwefelsäure einzutragen, die gebildete Naphtolsulfosäure an Alkali zu binden und das getrocknete Salz endlich der Einwirkung von Phosphorpentachlorid zu unterwerfen. Dieser Weg ist ziemlich lang und führt nur zu geringen Ausbeuten; beides Umstände, welche die auf demselben erzielten Constitutionsbestimmungen unsicher machen. Denn es handelt sich um Körper, welche erfahrungsmässig einerseits sich leicht in Isomere umlagern, andererseits sehr schwer ganz rein und frei von kleinen Mengen der Isomeren zu erhalten sind.

Viel glatter nun als aus den Naphtolsulfosäuren lassen sich Dichlornaphtaline erhalten, wenn man direct auf die Diazosulfosäuren Phosphorpentachlorid (2 Mol.) in einem geeigneten Lösungsmittel einwirken lässt. Diese Reaction wandte ich zunächst auf die jüngst von Witt²⁾ ausführlicher untersuchte »Naphtalidinsulfosäure« an, welche bei der Einwirkung 20—25 procentiger rauchender Schwefelsäure auf salzsaures Naphtylamin als Hauptproduct entsteht. Die Einwirkung des Phosphorchlorids beginnt erst in der Wärme und

¹⁾ Siehe Tagebl. d. Naturforscherversammlung, Wiesbaden 1887, S. 241.

²⁾ Diese Berichte XIX, 578.