

216. Fr. Fichter und A. Herbrand: Ueber eine neue Darstellungsweise einiger Lactone der Fettreihe.

(Eingegangen am 22. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Neben den durch R. Fittig's ausführliche Arbeiten bekannt gewordenen Darstellungsmethoden der Lactone war für das Butyrolacton ursprünglich von Saytzeff¹⁾ eine Reaction aufgefunden worden, nach welcher dieses aus Succinylchlorid durch Reduction mit Natriumamalgam und Eisessig erhalten werden konnte.

In analoger Weise hat später Hjelt²⁾ auch das Brenzweinsäurechlorid behandelt und dadurch ein Lacton $C_5H_8O_2$ gewonnen.

Das Phtalid, das einfachste Lacton der aromatischen Reihe, war ebenfalls zuerst durch Reduction des Phtalylchlorids von Hessert³⁾ dargestellt worden. J. Wislicenus⁴⁾ aber fand, dass man zur Gewinnung des Phtalids nicht den Umweg über das Phtalylchlorid zu nehmen braucht, sondern dass schon das Phtalsäureanhydrid, mit nascirendem Wasserstoff behandelt, unsymmetrisch reagirt und, neben intermediären Reductionsproducten, Phtalid liefert.

Diese verschiedenen Thatsachen veranlassten uns zu versuchen, ob auch die oben erwähnten und ähnliche Lactone der Fettreihe sich direct aus den Anhydriden der entsprechenden zweibasischen Säuren durch Reduction gewinnen lassen, und diese Vermuthung bestätigte sich vollkommen⁵⁾.

Reductionsmethode.

Das betreffende Säureanhydrid wird in ziemlich viel Aether gelöst und in einen unten sehr weiten dickwandigen Erlenmeyer-Kolben gebracht. In die Lösung stellt man grosse Brocken 4—5 procentigen Natriumamalgams und giebt Salzsäure (1:1) in geringem Ueberschuss durch ein Trichterrohr unter die Aetherschicht. Die Reduction erfolgt an der in den Aether hineinragenden Fläche der Amalgamstücke, indem sich diese sofort mit Salzsäure überziehen und so eine lebhafte Wasserstoffentwicklung an der Berührungszone zwischen ätherischer und wässriger Lösung hervorrufen.

Nachdem das Doppelte der für die Reduction berechneten Menge Natriumamalgam und Salzsäure verbraucht ist, wird der Aether abgehoben, die wässrige Lösung durch Aetherextraction erschöpft und das Product — ein Gemenge von Lacton, zurückgebildeter zwei-

¹⁾ Ann. d. Chem. 171, 258.

²⁾ Diese Berichte 16, 2624.

³⁾ Diese Berichte 10, 1445.

⁴⁾ Diese Berichte 17, 2178.

⁵⁾ Die ausführliche Beschreibung der folgenden Versuche wird Hr. Herbrand in seiner Dissertation geben.

basischer Säure und etwas unangegriffenem Anhydrid — nach bekannten Methoden getrennt.

Bernsteinsäureanhydrid.

Bernsteinsäureanhydrid liefert in 12 procentiger Ausbeute Butyrolacton vom Sdp. 203.5—204° [i. D.].

Analyse: Ber. für $C_4H_6O_3$.

Procente: C 55.81, H 6.97.

Gef. » » 55.72, » 7.14.

Brenzweinsäureanhydrid.

Das Brenzweinsäureanhydrid stellten wir durch Erhitzen von Brenzweinsäure mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid dar. Das Product wird bis 200° abdestillirt, der Rückstand im Kältegemisch zum Erstarren gebracht und schliesslich aus Chloroform umkrystallisirt. Man erhält so ein vollkommen reines, buttersäurefreies, bei 36° glatt schmelzendes Brenzweinsäureanhydrid, das namentlich aus den Mutterlaugen in prachtvollen dicken Krystallen anschiesst¹⁾.

Analyse: Ber. für $C_5H_6O_3$.

Procente: C 52.63, H 5.26,

Gef. » » 52.55, 52.64, » 5.50, 5.39.

Bei der Reduction ergab dieses Anhydrid das schon von Hjelt²⁾ beschriebene Lacton $C_5H_8O_2$ in einer Ausbeute von 18 pCt. Dasselbe siedet bei 202—203° [i. D.], hat das specifische Gewicht 1.065 bei 15° und löst sich in 1½—2 Theilen Wasser.

Analyse: Ber. für $C_5H_8O_2$.

Procente: C 60.0, H 8.0.

Gef. » » 59.96, » 8.16.

Mit Basen gekocht liefert es die Salze der entsprechenden Oxysäure.

Baryumsalz: spröde, glasartige Masse.

Analyse: Ber. für $(C_5H_9O_3)_2Ba$.

Procente: Ba 36.93.

Gef. » » 37.04.

Calciumsalz: warzenförmig vereinigte Krystallaggregate.

Analyse: Ber. für $(C_5H_9O_3)_2Ca$.

Procente: Ca 14.59.

Gef. » » 14.46, 14.66.

Silbersalz: glänzende Krystallflitterchen.

Analyse: Ber. für $C_5H_9O_3Ag$.

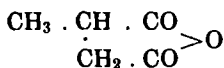
Procente: C 26.66, H 4.00, Ag 48.00.

Gef. » » 26.59, » 4.02, » 47.64.

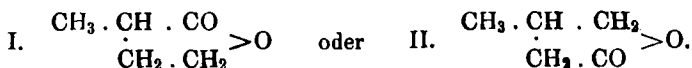
¹⁾ Das so gewonnene Anhydrid ist viel reiner als das von Perkin, Journ. Chem. Soc. 58, 564 beschriebene.

²⁾ loc. cit.

Für die Constitution des Lactons $C_5H_8O_2$ kamen zwei Formeln in Betracht, je nachdem die eine oder die andere Carbonylgruppe des Brenzweinsäureanhydrids reducirt war:



konnte liefern



Zur Entscheidung versuchten wir das Lacton derart zu oxydiren, dass die ausserhalb des Ringes stehende Methylgruppe in die Carboxylgruppe verwandelt würde¹⁾. Dies gelang indess nicht; denn während Salpetersäure das Lacton kaum angreift, wird es durch Chromsäure glatt zu Brenzweinsäure zurück oxydirt.

Durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor dagegen erhielten wir eine einbasische Säure, deren Kalksalz in allen Eigenschaften mit dem der Methyläthyllessigsäure (Hydrotiglinsäure)²⁾ übereinstimmt.

Analyse: Ber. für $(C_5H_8O_2)_2Ca + 5H_2O$.

Procente: H_2O 27.11.

Gef. » » 26.83, 27.14.

Analyse: Ber. für $(C_5H_8O_2)_2Ca$.

Procente: Ca 16.52.

Gef. » » 16.64, 16.39.

Die Reduction des Lactons durch Jodwasserstoff ist also in folgender Weise vor sich gegangen:



und dem Lacton kommt die Formel I zu. Wir nennen es deshalb α -Methylbutyrolacton [2-Methylbutanolid 1.4]³⁾.

Glutarsäureanhydrid.

Die Reduction des Glutarsäureanhydrids führt zu einem Körper, der sich nicht aus alkalischer Flüssigkeit ausäthern lässt, also in wässriger Lösung nicht als Lacton existirt. Eine Trennung des neuen Körpers von der Glutarsäure wurde durch die Baryumsalze erreicht, da glutarsaures Baryum in Alkohol unlöslich, das neue Salz aber

¹⁾ Vergl. Fittig u. Bredt, Ann. d. Chem. 208, 55.

²⁾ Vergl. Pagenstecher, Ann. d. Chem. 195, 108 und Conrad u. Bischoff, Ann. d. Chem. 204, 143.

³⁾ Auf Grund der Hjelt'schen Versuche führt Beilstein (Handbuch, 3. Auflage, S. 566) das Lacton als Anhydrid der 2-Methyl-1-butanol-4-säure, $CH_2(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$, an. Dies ist nach obigen Versuchen nun hinfällig.

darin löslich ist. Die aus dem Baryumsalz freigemachte Säure stellt eine wasserhelle, unzersetzt destillirbare Flüssigkeit von saurer Reaction dar; die Eigenschaften und die Zusammensetzung der daraus gewonnenen Salze lassen darauf schliessen, dass hier die δ -Oxyvaleriansäure (*s*-Pentanolensäure) vorliegt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Bernoullianum Basel, April 1896.

217. Alexander Ginzberg: Ueber Sobrerol (*A*-Menthen-2.8-diol).

[Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Warschau; mitgetheilt von G. Wagner.]

(Eingegangen am 23. April.)

Vor nicht ganz zwei Jahren ist in diesen Berichten von G. Wagner gezeigt worden¹⁾, dass Sobrerol, welches zuerst Sobrero²⁾ durch directe Oxydation des Pinens und dann in jüngster Zeit Wallach³⁾ aus Pinol gewonnen haben, als ein ungesättigtes Glycol aufzufassen ist, weil es sich durch Kaliumpermanganat in einen gesättigten viersäurigen Alkohol, $C_{10}H_{20}O_4$, umwandeln lässt. Für die damals angestellten Oxydationsversuche standen aber blos ganz geringe Mengen Pinensobrerol und Pinolsobrerol zur Verfügung und konnte deshalb der viersäurige Alkohol, welchen G. Wagner Sobreritrit nennt, nur ungenügend charakterisirt werden. Deshalb wurde es für geboten erachtet, die Oxydation in einem grösseren Maassstabe zu wiederholen, was gegenwärtig auch geschehen ist.

Das nöthige Sobrerol wurde einerseits nach Sobrero⁴⁾ aus schwach linksdrehendem Pinen von Schimmel (Sdp. 154.5—155; $[\alpha]_D = -8^\circ, 41'$), andererseits nach Wallach's Methode aus Pinol dargestellt. Beide Präparate erwiesen sich, wie nicht anders zu erwarten war, als völlig identisch: sie schmolzen bei 130—131°, während Wallach den Schmp. 131° angiebt, und siedeten, worüber bisher keine Beobachtungen vorlagen, unter gewöhnlichem Luftdruck, ohne die mindeste Zersetzung zu erleiden, ganz constant bei 270—271°.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1648.

²⁾ Ann. d. Chem. 80, 108.

³⁾ Ann. d. Chem. 259, 313.

⁴⁾ Die etwas modificirte Darstellungsmethode und die das Sobrerol begleitenden Nebenproducte werde ich demnächst ausführlich beschreiben; jetzt mache ich nur darauf aufmerksam, dass die Hauptmenge des Glycols in der wässrigen Lösung, aus welcher es sich leicht gewinnen lässt, enthalten ist.