

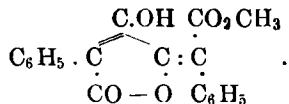
Gase ist allerdings kaum einwandsfrei zu erbringen, da die grosse Menge des gleichzeitig entwickelten Stickstoffs die Genauigkeit der gasvolumetrischen Methode sehr beeinträchtigt; doch wird eine genaue Untersuchung der Einwirkung von Alkali auf das Nitrat $C_2Hg_2NO_4H$ zwischen der Methan- und Aethan-Formel entscheiden lassen. Denn die Menge des abgeschiedenen metallischen Quecksilbers muss verschieden sein, je nachdem das Wasserstoffatom $H \cdot CHg_2O_2H$ erhalten bleibt oder ob es fort oxydiert wird unter Bildung eines Aethanderivates. Meine bisherigen Versuche mit den erwähnten Säuren haben immer neben der explosiven Base metallisches Quecksilber geliefert, was bei Annahme der Aethanformel selbstverständlich erscheint, da man zu dieser aus einer dreifach substituirten Essigsäure nur gelangt durch Entfernung der Carboxylgruppe als Kohlensäure und darauffolgende Oxydation des an ihre Stelle tretenden Wasserstoffs.

381. E. Erlenmeyer jun. und M. Lux¹⁾:

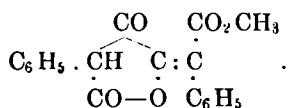
Ueber Oxo-(keto)-Lactone.

(Eingegangen am 12. August.)

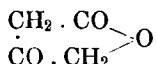
In seiner höchst interessanten Abhandlung über die Vulpinsäure schreibt Spiegel²⁾ dieser Säure die folgende Constitution zu:



Tautomer zu dieser Formel ist die folgende:



In dieser Form geschrieben, haben wir in der Vulpinsäure den ersten Repräsentanten eines Oxo- oder Keto-Lactons vor uns. Als Muttersubstanz der Vulpinsäure ist eine Verbindung der Formel:



aufzufassen.

Dass solche Lactone, welche die Gruppe $CO \cdot CH_2 \cdot CO$ enthalten, säureähnlichen Charakter zeigen, ist auf Grund der Erfah-

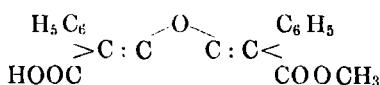
¹⁾ Dissertation, Strassburg i. E. 1898.

²⁾ Ann. d. Chem. 219, 1.

rungen, die man bei dem Acetessigester gemacht hat, leicht zu verstehen.

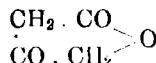
Von den beiden möglichen, oben angeführten, tautomeren Formeln giebt Spiegel der erstenen den Vorzug, indem er sagt: »Ich schreibe aber dem tertiären Hydroxyl der Vulpinsäure nur deshalb an saure grenzende, phenolartige Eigenschaften und dem Erlenmeyer'schen Satze gegenüber Existenzfähigkeit zu, weil es an einem durch die Lactonbindung dargestellten ringsförmigen Atomcomplex sitzt. Anspruch auf unumstößliche Richtigkeit kann diese Annahme allerdings erst machen, wenn die täglich umfangreicher werdende Chemie der Lactone mit auf synthetischem Wege zu erhaltenden Körpern bekannt gemacht haben wird und diese ein ähnliches Verhalten zeigen.«

Volhard¹⁾ hat später die Vulpinsäure synthetisch dargestellt und glaubte ihr anfangs die Formel



beilegen zu müssen. Am Schlusse seiner Constitutionsbetrachtungen aber schreibt er wie folgt: »Es soll gleichwohl nicht geleugnet werden, dass das Gesamtverhalten der fraglichen Körper sich besser versteht, wenn man die Vulpinsäure mit Spiegel als Lactonecarbonsäure auffasst, als wenn man ihr die Structur einer Glycidsäure zuschreibt.«

Die erwähnte Auffassung von Spiegel fand eine erfreuliche Bestätigung durch die Untersuchungen von Wolff über die Tetrinsäure²⁾ und die Tetronsäure³⁾, welch' letztere nach Wolff die Formel:



besitzt und somit, wie oben gezeigt, die Muttersubstanz der Vulpinsäure ist.

Während diese Lactone als β -Oxo- resp. Keto-Lactone zu bezeichnen sind, muss es noch eine zweite Art von Oxolactonen geben, bei denen die beiden Carbonylgruppen benachbart stehen und die man als α -Oxolactone ansprechen darf.

Derartige α -Oxolactone, welche mit den β -Oxolactonen manche Ähnlichkeit aufweisen, wurden zuerst von Claisen⁴⁾ und W. Wilslicenus⁵⁾ beobachtet. Letzterer erhielt durch Condensation von Benz-

¹⁾ Ann. d. Chem. 282, 1 u. 9.

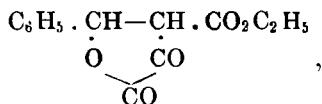
²⁾ Ann. d. Chem. 288, 1.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 116.

³⁾ Ann. d. Chem. 291, 226.

⁵⁾ Diese Berichte 26, 2144.

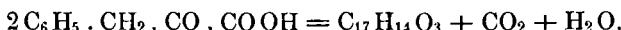
aldehyd und Oxalessigester ein Product, das er Ketophenylparaconsäureester nannte, entsprechend der Formel:



während Claisen aus Acetonoxalester mit Aldehyden analoge Körper erhalten hat.

Der Ketophenylparaconsäureester giebt bei geschlossenem Lactonring ein Natriumsalz, welches aus Alkohol krystallisiert werden kann. Eine Verseifung des Esters war nicht möglich, da die Reaction gleich weitergeht unter Abspaltung von Benzaldehyd. Auch diese Lactone enthalten noch die Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}$, wie der Acetessigester, welche als die salzbildende Gruppe aufzufassen ist.

In neuerer Zeit haben Erlenmeyer jun. und Knight¹⁾ ein solches α -Oxolacton aufgefunden bei der Darstellung der Phenylbrenztraubensäure aus dem Phenylcyanbrenztraubensäureester beim Erhitzen desselben mit Schwefelsäure 1:2. Derselbe Körper entsteht auch, wenn man die Phenylbrenztraubensäure allein mit Schwefelsäure erhitzt. Die Bildung dieses Körpers wird ausgedrückt durch die Gleichung:



Durch Zersetzung mit Alkalien in der Wärme zerfällt der Körper gemäss der Gleichung:

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, muss also entstanden gedacht werden aus einem Molekül Phenylbrenztraubensäure und einem Molekül Phenyläthylaldehyd unter Austritt von einem Molekül Wasser, wonach zwischen den beiden Formeln:

1. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{cases} \nearrow \\ \searrow \end{cases} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ und C_6H_5
2. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \begin{cases} \nearrow \\ \searrow \end{cases} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 $\text{CO} \quad \text{O}$

zu wählen bleibt.

Da der Körper neutral reagiert und wie die Phenylbrenztraubensäure mit Eisenchlorid eine intensive Grünfärbung giebt, so wurde die Formel 2 angenommen. Hiermit im Einklang steht auch die Thatsache, dass das aus dem Körper zu erhaltende Natriumsalz

¹⁾ Diese Berichte 27, 2222.

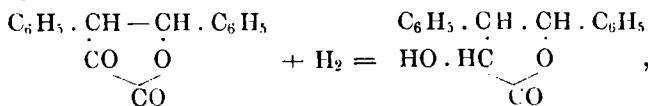
alkalisch reagirt und in Alkohol löslich, dagegen in Wasser schwer löslich ist.

Wegen der grossen Zersetzungskraft des Natriumsalzes war eine genaue Bestimmung des Natriums nicht möglich, und es wurde deshalb das Natrium mit Hülfe von Jodmethyl durch Methyl vertreten. Die so entstehende Methylverbindung zeigte die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ und gab somit den Beweis, dass bei der Salzbildung der Lactonring nicht aufgespalten worden ist.

Ein ganz analoges Lacton wurde erhalten durch mehrtägiges Stehenlassen einer Mischung molekularer Mengen Benzaldehyd und Phenylbrenztraubensäure. Dasselbe zeichnet sich gleichfalls durch die Bildung eines schwer löslichen Natriumsalzes aus, obwohl es selbst neutral reagirt. Es giebt mit Eisenchlorid Grünfärbung, schmilzt bei 206° und lieferte die für die Formel $C_{16}H_{12}O_3$ stimmenden Analysenzahlen.

In der Absicht, weiteres Beobachtungsmaterial in Bezug auf diese merkwürdige Art von Lactonen zu sammeln, haben wir die Untersuchungen von Erlenmeyer jun. und Knight wieder aufgenommen.

In erster Linie stellten wir noch einige Derivate dieser Lactone dar in der Hoffnung, dieselben zu spalten und so eine Entscheidung zwischen den beiden tautomeren Formeln zu erhalten. Da aber die untersuchten Derivate einer Spaltung grosse Schwierigkeiten entgegengesetzt, wurden diese Versuche einstweilen abgebrochen und die Reduction der Lactone in Angriff genommen, um durch Erzeugung der Hydroxylactone, z. B.



einen sicheren Beweis für die Lactonnatur des Ausgangsmaterials zu erhalten. Diese letzteren Versuche sind in der folgenden Mittheilung enthalten, während wir hier nur einige Derivate der beiden Lactone beschreiben wollen.

Benzyl- und Benzoyl-Verbindung des α -Oxo- β -phenyl- γ -benzylbutyrolactons.

Zur Darstellung der Benzylverbindung wurde wie folgt verfahren: 10 g Lacton und 0.88 g Natrium wurden jedes für sich in absolutem Alkohol gelöst und beide Lösungen mit einander vereinigt. Eine Ausscheidung der Natriumverbindung fand nicht statt. Zu dieser Lösung wurde die berechnete Menge (5 g) Benzylchlorid gegeben und das Ganze 6 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Die Umsetzung ist vollendet, wenn neutrale Reaction eintritt. Nach

dem Abdestilliren des Alkohols blieb eine Substanz zurück, welche aus Alkohol umkristallisiert wurde und sich in schönen prismatischen Krystallen, welche den Schmelzpunkt 67° zeigten, abschied und welche mit Eisenchlorid keine Grünfärbung mehr zeigte.

$C_{24}H_{20}O_3$. Ber. C 80.89, H 5.61.
Gef. » 80.87, » 5.85.

Der Körper ist schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht dagegen in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Die Benzoylverbindung lässt sich vortheilhaft nach der Methode von Schotten-Baumann gewinnen. 10 g Lacton werden mit 1.5 g Aetznatron, das in wenig Wasser gelöst ist, in einem Mörser zu einem Brei angerührt. Nach Zugabe von 5.2 g Benzoylchlorid wird die Masse durchgeknetet, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Als dann wird das Reactionsproduct mit Wasser angierieben, auf ein Saugfilter gebracht, mit Wasser ausgewaschen und schliesslich aus Alkohol krystallisiert. Man erhält so das Reactionsproduct in Form schöner, weisser Blättchen, die bei 137° schmelzen und mit Eisenchlorid keine Färbung mehr geben. Die Verbrennung ergab:

$C_{24}H_{18}O_4$. Ber. C 77.84, H 4.86.
Gef. » 77.72, 77.64, » 4.95, 5.13.

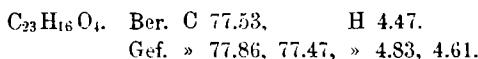
α -Oxo- β - γ -diphenylbutyrolacton und dessen Benzoylverbindung.

Da die Zersetzung des Phenylcyanbrenztraubensäureesters nur etwa 30 pCt. Phenylbrenztraubensäure neben 40 pCt. des Oxolactons, $C_{17}H_{14}O_3$, liefert und aus je 10 g der Phenylbrenztraubensäure bei der Condensation mit Benzaldehyd nur 12 g des α -Oxo- β - γ -diphenylbutyrolactons entstehen, so ist die Ausbeute dieses Lactons, auf den Phenylcyanbrenztraubensäureester berechnet, nicht sehr befriedigend und wir sahen uns daher nach einer besseren Methode um.

Der Eine von uns hatte früher beobachtet, dass der Phenylcyanbrenztraubensäureester beim Stehen in der Kälte mit rauchender Salzsäure schliesslich in Phenylbrenztraubensäure verwandelt wird. Darauf versuchten wir die Zersetzung des Esters und die Bildung des Lactons in einer Operation zu bewerkstelligen, indem wir 10 g Ester, in rauchender Salzsäure suspendirt, mit etwas mehr als der molekularen Menge Benzaldehyd versetzten und die Mischung unter öfterem Umschütteln 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überliessen. Unter langsamer Kohlensäureentwicklung fand die Reaction in dem gewünschten Sinne statt. Die erhaltene Menge Oxolacton aus 10 g Ester betrug 10 g, während vorher aus derselben Menge Ester nur 3.6 g des Lactons zu erhalten waren.

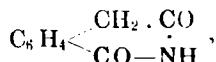
Da die Umsetzung des Natriumsalzes mit Jodmethyl nicht in der gewünschten Weise verlief, so begnügten wir uns mit der Dar-

stellung der Benzoylverbindung des Lactons, welche sich leicht nach der Methode von Schotten - Baumann erhalten lässt. Dieselbe ist in Wasser unlöslich und wird aus Alkohol in asbestähnlichen Nadelchen erhalten, die bei 137° schmelzen und durch Eisenchlorid nicht mehr gefärbt werden.



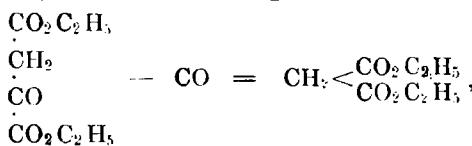
Daraus geht hervor, dass auch dieses Lacton bei der Behandlung mit Natronhydrat nicht aufgespalten wird.

Während bei den von Claisen und W. Wislicenus beobachteten Oxolactonen der saure Charakter auf die Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}$ zurückzuführen ist, muss man bei unseren Lactonea die sauren Eigenschaften durch das Vorhandensein der Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}$ erklären. Ein analoges Verhalten bei dem Vorhandensein derselben Gruppe zeigen bekanntlich das Desoxybenzoïn und das *o*-Homopbtalimid,

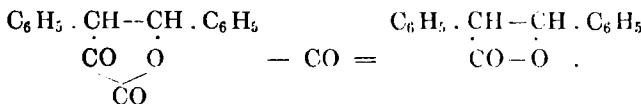


bei welch' letzterer Verbindung beide Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppe durch Natrium vertretbar sind.

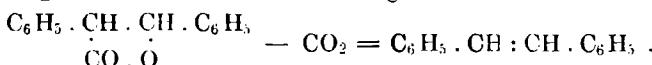
Ausgehend von den Beobachtungen von W. Wislicenus¹⁾ über die Kohlenoxydspaltung des Oxalessigesters:



war zu vermuten, dass diese Spaltung auch bei diesen α -Oxolactonen auftreten könne:



Von dem entstehenden β -Lacton durfte man aber erwarten, dass dasselbe gleich weiter zerfalle unter Abgabe von Kohlensäure.

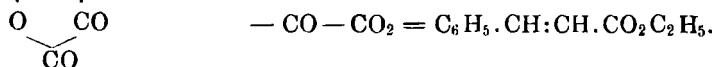
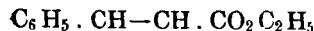


unter Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs. bei Anwendung des α -Oxo- β -diphenylbutyrolactons unter Bildung von Stilben. That-sächlich zerfällt das genannte Lacton bei der Destillation unter heftiger Gasentwicklung in Stilben, welches in guter Ausbeute entsteht.

¹⁾ Diese Berichte 27, 792.

Das nächst höhere homologe Lacton dagegen destillirt zum grössten Theil unverändert über, doch dürfte durch Drucksteigerung bei der Destillation dieselbe Zersetzung erreicht werden.

In derselben Weise wird wohl auch die Bildung von Zimmtester, welche W. Wislicenus¹⁾ bei der Destillation des Kupfersalzes seines Ketophenylparaconsäureesters beobachtet hat, zu verstehen sein:



Die Untersuchung über die α -Oxolactone wird fortgesetzt. Aus der gewöhnlichen Brenztraubensäure habe ich mit Benzaldehyd zwei Lactone erhalten, deren eines die Zusammensetzung $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3$ zeigt und sich durch eine prachtvoll gelbe Farbe auszeichnet.

382. E. Erlenmeyer jun. und M. Lux²⁾:
Ein Beispiel der Ueberführung einer $\alpha\gamma$ -Dihydroxysäure in die entsprechende γ -Ketonsäure.

(Eingegangen am 12. August.)

Wie in der vorigen Abhandlung erwähnt, haben wir die Reduction des α -Oxo- $\beta\gamma$ -diphenylbutyrolactons in erster Linie unternommen in der Absicht, durch die Darstellung des Hydroxylactons einen weiteren Beweis für die Constitution des Oxolactons zu erhalten. Da es nur bei der Reduction mit Natriumamalgam gelingt, zu dem gewünschten Hydroxylacton zu gelangen, so möge dieser Versuch zuerst beschrieben werden, obwohl die Reduction mit Zink und Eisessig vor demselben ausgeführt wurde.

Reduction des α -Oxo- $\beta\gamma$ -diphenylbutyrolactons mit Natriumamalgam.

6 g reines Laeton wurden fein pulverisiert, in Wasser suspendirt und mit der zwölffachen der berechneten Menge Natriumamalgam (4 pCt.) unter Abkühlung nach und nach versetzt.

Die überschüssige Natronlauge wurde fortwährend mit Salzsäure abgestumpft, sodass die Lösung immer schwach alkalisch blieb.

Das Ende der Reaction lässt sich erkennen durch das Verschwinden der Grünfärbung mit Eisenchlorid. Zu dem Zwecke werden von Zeit zu Zeit Proben der alkalischen Flüssigkeit mit Salz-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2144.

²⁾ cf. Dissertation, Strassburg i. Els. 1898.