

Obschon der Versuch mit so kleiner Menge ausgeführt werden mußte, so scheint uns doch das Resultat nicht zweifelhaft zu sein. Bei der Wirkung des Silberoxyds findet zwar starke Racemisierung statt, aber der aktiv gebliebene Rest ist die linksdrehende β -Oxybuttersäure.

Im Anschluß an diesen Versuch haben wir noch das Verhalten des neutralen, aktiven β -chlorbuttersauren Natriums in heißer, wäßriger Lösung geprüft. Die Hoffnung, unter diesen Bedingungen eine Umwandlung in die aktive β -Oxybuttersäure zu erreichen, hat sich aber nicht erfüllt, denn die Reaktion verläuft in anderem Sinne. Erhitzt man die 10-prozentige Lösung im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so beobachtet man bald eine Gasentwicklung: gleichzeitig trübt sich die Flüssigkeit, und schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde ist eine erhebliche Menge eines ziemlich leicht flüchtigen, esterartig riechenden Öls entstanden. Wir beabsichtigen, diesen merkwürdigen Vorgang genauer zu untersuchen.

191. Hermann Leuchs und Ernesto Möbis: Verwendung des δ -Chlor-valerolactons zur Darstellung von Säuren und Lactonen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. März 1909.)

Die aliphatischen Säuren, welche Halogen in einer vom Carboxyl entfernteren Stellung enthalten, sind im allgemeinen ziemlich schwer zugänglich. Ein für synthetische Versuche sehr geeignetes Material ist hingegen das in δ -Stellung chlorierte Valerolacton¹⁾, das sich leicht in beliebigen Mengen herstellen läßt, und das außer Chlor noch den Lactonring als reaktive Gruppe enthält.

In früheren Mitteilungen ist die Überführung des Lactons durch Ammoniak und Methylamin in δ -Oxypiperidon¹⁾ und *N*-Methyloxypiperidon beschrieben und ist angegeben worden, daß in gleicher Weise das auch noch in α -Stellung bromierte Lacton stereoisomere γ -Oxypyrrolidin- α -carbonsäuren²⁾ und Oxyhydrinsäuren³⁾ liefert.

Wie wir jetzt gefunden haben, kann man das Chlorklacton durch Behandlung mit Phosphor und Jodwasserstoff ziemlich glatt in Valero-

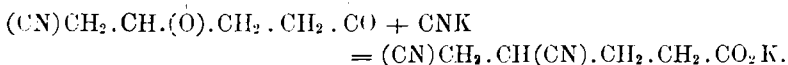
¹⁾ H. Leuchs und O. Spletstösser, diese Berichte **40**, 301 [1907].

²⁾ H. Leuchs, diese Berichte **38**, 1937 [1905].

³⁾ H. Leuchs und H. Felser, diese Berichte **41**, 1732 [1908].

lacton verwandeln, während durch Einwirkung von Lauge das ebenfalls schon bekannte δ -Oxy-valerolacton entsteht. Diese beiden Reaktionen sind wohl als die bequemsten für die präparative Bereitung dieser zwei Lactone anzusehen.

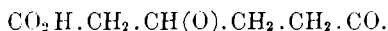
Ein unerwartetes Verhalten zeigte das Chlorlacton bei der Reaktion mit Cyankalium. Durch bloßes Kochen damit in absolutem Alkohol fand nämlich nicht nur der Austausch von Chlor gegen Cyan statt, sondern das primär vorhandene δ -Cyan-valerolacton reagierte gleich mit noch einem Mol. Cyankalium nach folgender Gleichung:



Wir haben die δ, γ -Dicyan-butan- α -carbonsäure in Form ihres Esters isoliert und auch durch das Amid und durch krystallisierte Salze charakterisiert, während wir die freie Säure nur amorph erhalten haben. Die Anlagerung von Cyankalium an Lactone ist schon in vielen Fällen ausgeführt worden, aber stets waren dazu hohe Temperaturen von gegen 300° erforderlich. Es scheint, daß die Einführung einer negativen Gruppe wie des Cyans in den Lactonring seine Festigkeit in ähnlicher Weise vermindert, wie der Eintritt von Methyl, Phenyl sie erhöht. Die vorliegende Untersuchung gibt dafür noch einige Beispiele.

Durch völlige Verseifung der Dicyanbutancarbonsäure gewannen wir ferner die α, β, δ -Butan-tricarbonsäure, die auf diesem Wege am einfachsten zu erhalten ist.

Obgleich die Bildung der Dicyansäure ziemlich glatt verlief, so konnten wir doch auch das Zwischenprodukt, das δ -Cyanvalerolacton, nachweisen, allerdings nur in einer Menge von noch nicht 1%, und erst nach der Verseifung in Form des Lactons der γ -Oxy-adipinsäure:

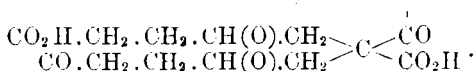
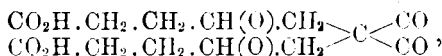
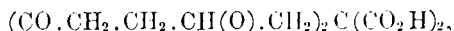


Bei der geringen Menge hielten wir es nicht für überflüssig, seine Konstitution sicher zu stellen. Wir versuchten zuerst, das Lacton über Schleimsäure, Dichlormuconsäure, Dihydromuconsäure, γ -Bromadipinsäure darzustellen. Allein diese letzte Substanz erwies sich im Gegensatz zu anderen γ -bromierten Säuren gegen kochendes Wasser beständig, und auch durch Kalilauge scheint sie in anderer Weise verändert zu werden. Ebenso resistent war die β - γ -ungesättigte Dihydromuconsäure gegen die umlagernde Wirkung heißer Schwefelsäure. Es spricht sich offenbar hier wieder der hindernde Einfluß der zweiten Carboxylgruppe aus.

Indem wir diesen in umgekehrter Weise zur Öffnung des Lactonrings bei unserem Körper benutzten, gelang uns eine Identifizierung.

Wir veresterten die Lactonsäure mit Methylalkohol und Salzsäure und erhielten so den chlorhaltigen Ester $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})\text{CH}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$, der mit methylalkoholischem Ammoniak das Amid der Pyrrolidon- α -essigsäure, $(\text{NH}_2\cdot\text{OC})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}$, lieferte, das in gleicher Weise auch aus der γ -Bromadipinsäure sich gewinnen ließ. Mit Hilfe dieser Säure hatten R. Willstätter und Ch. Holländer die nahe verwandte Ecgoninsäure synthetisiert, die noch Methyl am Stickstoff enthält.

Mit Natriummalonester reagierte das Chlorvalerolacton in normaler Weise; es entstand je nach den Mengenverhältnissen das flüssige Lacton $\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{O})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, das ein beständiges Lactonamid mit drei Amidogruppen lieferte, und das feste Lacton $(\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{O})\cdot\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Dieses gab bei der Verseifung zwei isomere Säuren, deren Auftreten sich dadurch erklärt, daß für die Carboxyle aus der Malonsäure ebenso wie für die aus dem Chlorvalerolacton sich die alkoholische Hydroxylgruppe in γ -Stellung befindet. Auf Grund dieser Tatsache können sich folgende drei Säuren bilden:

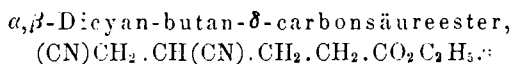


Einwirkung von Cyankalium auf δ -Chlor-valerolacton.

50 g Lacton wurden in 250 ccm absolutem Alkohol gelöst und 72.5 g feingepulvertes Cyankalium (3 Mol.) zugegeben; diese Mischung wurde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler 24 Stunden gekocht. Die braungefärbte Lösung wurde dann von dem ebenfalls dunkelgefärbten Salzgemenge abgenutscht, das fast das gesamte Chlor enthielt, wie durch Anwaschen mit Eisessig enthaltendem absolutem Alkohol festgestellt wurde. Aus dem Filtrat wurde das Kalium gelöster organischer Salze durch Zugabe alkoholischer Salzsäure gefällt und nach der Filtration die schwach salzsaure Lösung im Vakuum eingedampft. Der Rückstand ließ beim Aufnehmen in Äther eine geringe Menge dunkler Schmiere zurück. Die Ätherlösung wurde einige Mal im Scheidetrichter mit je 20 ccm Wasser gewaschen, bis so die Salzsäure völlig entfernt war; dann trocknete man längere Zeit über Natriumsulfat,

verjagte den Äther und fraktionierte den Rückstand unter 13 mm Druck mit dem folgenden Ergebnis:

Bei einer Badtemperatur bis 205° gingen 5 g vom Sdp. 100—190° über. Die Hauptmenge (34 g) destillierte aus dem auf 220° erhitzten Bad von 190—197°. Im Kolben hinterblieb nur eine geringe Menge dunkel gefärbter und offenbar zersetzter Substanz.



Aus diesem Ester bestand die Hauptfraktion im wesentlichen; dies ging hervor aus ihrem Verhalten bei der Verseifung, wobei sie in einer Ausbeute von 75 % der Theorie die entsprechende Säure, α,β,δ -Butantricarbonsäure, lieferte. Andererseits waren noch Verunreinigungen vorhanden, da der Stickstoffgehalt zu 13.7 % statt 15.5 % gefunden wurde. Deshalb wurde der Ester noch einige Mal unter Verwendung der jeweils höher siedenden Hälfte fraktioniert und so schließlich ein Produkt erhalten, das unter 14 mm Druck bei 198—200° (korr.) unter geringer Zersetzung sott und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0.1636 g Sbst.: 0.3574 g CO₂, 0.0997 g H₂O. — 0.1539 g Sbst.: 0.3390 g CO₂, 0.0889 g H₂O. — 0.1827 g Sbst.: 24.1 ccm N (19°, 766 mm). — 0.1981 g Sbst.: 26.2 ccm N (17°, 760 mm).

C₉H₁₂O₂N₂. Ber. C 60.00, H 6.66, N 15.5.
Gef. » 59.53, 60.00, » 7.15, 6.37, » 15.25, 15.22.

Der Ester stellt ein farbloses, dickflüssiges, schweres Öl dar, dessen anhaftender Geruch an den des Cyanessigesters erinnert und namentlich in der Verdünnung stark hervortritt. Der Ester löst sich leicht in organischen Mitteln, nur in Petroläther wie in Wasser ist er schwer löslich. Er löst sich nicht in kalter Natronlauge. Beim Erwärmen damit wird er verseift, und bei anhaltendem Kochen wird aus den Nitrilgruppen Ammoniak entwickelt.

Der Ester reagiert nicht mit Natrium, sei es in Äther oder in kochendem Benzol.

α,β -Dicyan-butan- δ -carbonsäure und Salze.

Die Verseifung der Estergruppe geschah durch halbstündiges Erwärmen des in Alkohol gelösten Esters mit einem Äquivalent *n*-Natronlauge auf dem Wasserbade. Nach dem Verdampfen von Wasser und Alkohol im Vakuum wurde der feste Rückstand mit Äther ausgewaschen und in viel Aceton gelöst. Beim Konzentrieren schied sich das Natriumsalz als weißes Pulver aus, das sofort nach dem Abfiltrieren in den Exsiccator gebracht werden mußte, da es an der Luft rasch zerfließt.

Für die Analyse war das Salz bei 105° getrocknet.

$C_7H_7O_2N_2Na$. Ber. Na 13.21. Gef. Na 13.15.

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Aceton; auch in Alkohol ist es leicht löslich; es krystallisiert daraus beim Verdunsten in kleinen Nadeln.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die wäßrige Lösung des Natriumsalzes fraktioniert mit Silbernitrat gefällt und die erste Fällung verworfen. Das Salz ist in Wasser schwer löslich, man kann es daraus aber wegen in der Hitze eintretender Zersetzung nicht umkrystallisieren. Für die Analyse war es sorgfältig mit kaltem Wasser ausgewaschen und zuerst im Exsiccator, dann bei 105° getrocknet.

$C_7H_7O_2N_2Ag$. Ber. Ag 41.69. Gef. Ag 41.98.

Die Säure selbst wurde aus dem Natriumsalz durch das Salzsäure-Äquivalent in Freiheit gesetzt und nach dem Eindampfen durch Alkohol vom Kochsalz abgetrennt. Sie reagiert und schmeckt stark sauer, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, sonst meist sehr schwer löslich. Sie konnte nur als zähe, nicht krystallisierende Masse erhalten werden.

Dicyan-butan-carbonamid.

Durch die Einwirkung methylalkoholischen Ammoniaks auf den Ester bei 100° bilden sich rot gefärbte, ölige Produkte.

Deshalb ließen wir zur Gewinnung des Amids 10 g Ester mit 30 ccm methylalkoholischem Ammoniak 3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und konzentrierten dann die gelbliche Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure. Dabei schied sich in einer Menge von 4 g ein schön krystallisiertes Produkt ab, während die Mutterlauge sich rötlich färbte. Zur Reinigung wurde das Amid zweimal aus je 3 Volumenteilen heißem Essigester umgelöst, woraus es in massiven sechseckigen Tafeln krystallisierte.

$C_7H_5ON_3$. Ber. C 55.62, H 5.96, N 27.81.

Gef. » 55.52, » 6.07, » 27.49.

Das Amid ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, auch in warmem Aceton, Essigester und Chloroform, sehr schwer in Äther. Es schmilzt bei 90—91° (korr.).

Verseifung des Dinitrilesters zur α,β,δ -Butan-tricarbonsäure.

21 g des rohen Esters wurden mit 110 g krystallisiertem Baryt und 100 ccm Wasser solange in einer Platinschale erwärmt, bis nur noch ein ganz schwacher Geruch von Ammoniak vorhanden war. Dann spülte man die ganze Masse mit Wasser in einen Kolben und fällte aus der etwa 500 ccm betragenden Flüssigkeit den Baryt durch Einleiten von Kohlensäure. Die weitere Verarbeitung zeigte, daß dabei auch die Hauptmenge der neuen Säure

mit ausgefallen war. Sie kann aber nicht einfach in Form ihres Bariumsalzes niedergeschlagen worden sein, da dieses in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Vielmehr dürfte die Entstehung eines schwer löslichen Doppelsalzes mit Bariumcarbonat vorliegen.

Filtrat und Niederschlag wurden getrennt in gleicher Weise behandelt, indem durch Schwefelsäure der Baryt quantitativ gefällt und die Lösungen der freien Säure eingedampft wurden. In beiden Fällen hinterblieb ein Sirup, der in der Kälte beim Reiben krystallisierte. Aus dem Niederschlag wurden erhalten 13 g sehr reine Säure, während das Filtrat nur 32 g Säure lieferte, die durch die in dieser Fraktion angereicherten Beimengungen etwas verunreinigt war.

Für die Analyse wurde die Substanz in 3 Teilen Aceton gelöst und durch Zugabe von 3 Teilen Benzol ausgefällt. Bei 105° blieb ihr Gewicht konstant.

$C_7H_{10}O_6$. Ber. C 44.21, H 5.26.

Gef. » 44.14, » 5.40.

Die Säure schmilzt bei 122—123°¹⁾; sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, warmem Essigester. Aceton, schwerer in der Kälte, sehr schwer löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Äther. Sie krystallisiert aus Aceton in Aggregaten von vierseitigen, rechtwinkligen Tafeln.

Lacton der γ -Oxy-adipinsäure,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$$

Das dem genannten Lacton zugrunde liegende Nitril bildete bloß einen kleinen Teil der Fraktion 100—190°, die in einer Menge von 5 g aus 50 g Chlorvalerolacton mit Cyankalium erhalten worden war. Es ließ sich anreichern, indem noch einmal fraktioniert wurde. Unter 9 mm Druck ging $\frac{1}{4}$ von 95—120° über, $\frac{3}{4}$ von 120—140°. Die erste Fraktion lieferte nach der Verseifung keine krystallisierte Säure, wohl aber die zweite. Diese hatte wieder einen sehr starken Nitrilestergeruch, enthielt jedoch als Hauptmenge unverändertes Chlorlacton, weshalb von der Isolierung des Cyanlactons abgesehen werden mußte. Die Behandlung mit Baryt wurde in der gleichen Weise vorgenommen, wie bei der Gewinnung der Tricarbonsäure. Aber hier enthielt bloß das Filtrat vom Carbonat organische Säuren. Aus dem schließlich bleibenden Sirup krystallisierten schon in der Wärme 0.3 g einer solchen vom Schmp. 190° aus, die, aus 20 Teilen heißem Wasser umgelöst und bei 105° getrocknet, diese Zahlen gab:

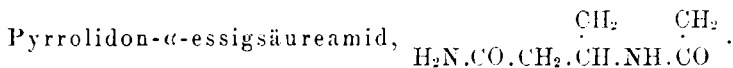
0.0852 g Subst.: 0.1557 g CO_2 , 0.0444 g H_2O .

$C_6H_8O_4$. Ber. C 50.0, H 5.55.

Gef. » 49.76, » 5.76.

¹⁾ Diese Berichte **24**, 2896 [1891]; Journ. für prakt. Chem. [2] **66**, 104; Proc. Chem. Soc. **19**, 38.

Die Säure schmilzt bei 197—198° (korr. 201—202°); sie ist schwer löslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Äther, leichter in Aceton und Essigester, leicht in Alkohol. Sie krystallisiert aus Wasser in moosartig verwachsenen, nicht deutlich ausgebildeten, mikroskopischen Krystallen.



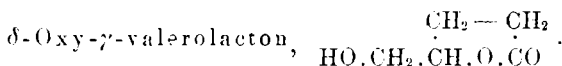
1 g Lactonsäure wurde durch Methylalkohol und Salzsäure verestert, das nach dem Verdampfen des Alkohols bleibende Öl in Äther aufgenommen, durch Schütteln mit Bicarbonatlösung von Salzsäure befreit. Man verjagte den Äther und erhitze den Ester im Rohr 3 Stunden mit 20 ccm methylalkoholischem Ammoniak auf 100°. Nach dem Vertreiben des Alkohols blieb ein salmiakhaltiger Rückstand, der mit viel heißem Essigester ausgekocht wurde. Beim Konzentrieren und Abkühlen der Auszüge schieden sich 0.2 g eines Amids in farblosen Nadeln oder dünnen Prismen ab. Für die Analyse wurde es aus 200 Volumenteilen Essigester umkrystallisiert.

0.1142 g Sbst.: 19.2 ccm N (21°, 771 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 19.71. Gef. N 19.62.

Das Amid ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, unlöslich in Äther. Es schmilzt bei 147—148° (korr. 149—150°).

Gleichen Schmelzpunkt und Eigenschaften hatte ein Amid, das in analoger Weise aus der β -Bromadipinsäure¹⁾ gewonnen war; seine Analyse gab identische Zahlen: Gef. N 19.44 %.



10 g Chlorvalerolacton löste man in 20 ccm Alkohol, fügte 29.6 ccm 10-n. Natronlauge (4 Mol.) und 60 ccm Wasser zu und kochte eine Stunde lang. Nach Zugabe von 45 ccm 5-n. Salzsäure dampfte man im Vakuum ein und extrahierte mit absolutem Alkohol. Dieser wurde wieder abdestilliert, und es hinterblieb ein Öl, das man fraktionierte. Unter 11 mm Druck ging die Hauptmenge (6 g) bei 165—166° als farblose schwere Flüssigkeit über. Die Ausbeute war gleich 70 % der Theorie.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$. Ber. C 51.72, H 6.9.

Gef. » 51.53, » 7.04.

Das Oxy lacton²⁾ ist in Wasser und organischen Mitteln leicht löslich, schwer nur in Äther, sehr schwer in Petroläther.

¹⁾ R. Willstätter und Ch. Holländer, diese Berichte **34**, 1819 [1901].

²⁾ R. Fittig, Ann. d. Chem. **268**, 61.

Cyankalium wirkte auf das in Alkohol gelöste Lacton auch bei 24-stündigem Kochen nicht ein. Denn es konnte fast völlig unverändert zurückgewonnen werden.

Lacton-Ester $C_{12}H_{18}O_6$ (vgl. S. 1230).

17 $\frac{1}{4}$ g Natrium (2 Atome) wurden in 350 ccm absolutem Alkohol gelöst, dazu in der Kälte 120 g Malonester (2 Mol.) gegeben und darauf 50 g Chlorlacton (1 Mol.). Die Mischung erwärmte sich etwas und trübte sich durch Abscheidung von Chlornatrium. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Natrium durch alkoholische Salzsäure völlig gefällt, filtriert, der Alkohol verdampft und der ölige Rückstand unter 13 mm Druck destilliert. Zuerst ging viel Malonester über; dann stieg das Thermometer rasch auf 200°. Von 215–225° destillierte die Hauptmenge als schweres Öl und es blieb im Kolben nur ein kleiner Teil, der sich zersetzte. Die Ausbeute war 53 g oder 55% der Theorie. Für die Analyse war dieses Produkt noch zweimal fraktioniert.

0.1865 g Subst.: 0.3805 g CO_2 , 0.1161 g H_2O .

$C_{12}H_{18}O_6$. Ber. C 55.81, H 6.98.

Gef. » 55.60, » 6.91.

Der reine Ester siedet unter 14 mm Druck bei 218–220° (Faden g. i. D.). Er ist in organischen Mitteln leicht löslich, nicht in Wasser.

Durch Kochen mit 3.3 Äquivalenten Natronlauge wurde der Ester zu dem Salz der Oxy-tricarbonsäure verseift, die daraus durch Salzsäure in Freiheit gesetzt wurde. Sie stellt einen in Wasser leicht löslichen Sirup dar, der nicht krystallisierte, vermutlich weil er durch größere Mengen der Lactondicarbonsäure verunreinigt war. Es wurde wieder mit Natronlauge neutralisiert und das schwer lösliche Silbersalz durch Silbernitrat ausgefällt. Dieses wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.3206 g Subst.: 0.193 g Ag.

$C_8H_9O_7Ag_3$. Ber. Ag 59.87. Gef. Ag 60.19.

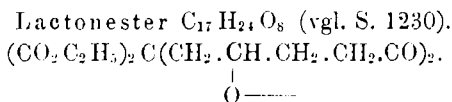
Amid $(NH_2.CO)_2CH.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO.NH_2$.

1 g Ester erhitzte man mit 30 ccm äthylalkoholischem Ammoniak, das bei 0° gesättigt war, 3 Stunden auf 100°. Bei längerem Stehen in der Kälte setzten sich an den Wandungen des Rohrs zu Sternen vereinigte Krystalle ab. Sie wurden schließlich abfiltriert, und man erhielt so 0.8 g Amid, das aus 100 Volumteilen 90-prozentigem Alkohol umkrystallisiert wurde.

$C_8H_{15}O_4N_3$. Ber. C 44.23, H 6.91, N 19.4.

Gef. » 44.23, » 7.17, » 19.71.

Das Amid ist in Wasser leicht löslich, schwer in Alkohol, sehr schwer in Aceton, Essigester. Es schmilzt bei 152—153° (korr. 154—155° unter Aufschäumen). Es krystallisiert in Nadeln und Stäbchen.



Man kann dieses Lacton aus dem zuvorbeschriebenen Lactonester erhalten; die Ausbeute ist jedoch besser, wenn man gleich Chlorvalerolacton auf Malonester in folgender Weise erwirken läßt.

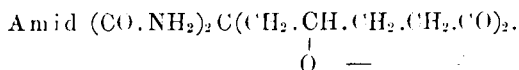
16 g Malonester wurden durch 2.2 g in absolutem Alkohol gelöstes Natrium (1 $\frac{1}{3}$ Mol.) ins Salz verwandelt und vermisch mit 10 g Lacton (1 Mol.). Die Mischung blieb 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es schieden sich neben Kochsalz breite, farblose, gerüschartig verwachsene Nadeln ab, die nach der Kühlung in einer Kältemischung abfiltriert und durch Waschen mit Wasser vom Salz befreit wurden. Ihre Menge war 5 g oder etwa 40% der Theorie. Für die Analyse wurden sie aus 4 Volumteilen Alkohol umkrystalliert.

0.1541 g Sbst.: 0.3236 g CO₂, 0.098 g H₂O. — 0.1595 g Sbst.: 0.3348 CO₂, 0.1 g H₂O.

$C_{17}H_{24}O_8$. Ber. C 57.31, H 6.74.
Gef. » 57.23, 57.24, » 6.74, 6.97.

Mol.-Gew. Ber. 358. Gef. 365.

Der Lactonester schmilzt bei 122—123° (korr.). In kleinen Mengen läßt er sich gegen 300° im Vakuum unzersetzt destillieren. Er ist in der Wärme leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Essigester, Aceton, ziemlich leicht in Wasser, Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in Petroläther. In der Kälte krystallisiert er aus allen Mitteln aus. Er löst sich nicht in kalter Natronlauge.



Das Amid entsteht in sehr guter Ausbeute beim Erhitzen des Esters mit alkoholischem Ammoniak, sowie nach längerer Einwirkung in der Kälte. Es scheidet sich in beiden Fällen direkt ab. Aus 60 Teilen heißem Wasser umgelöst, schmolz es bei 230—240° (korr.).

$C_{13}H_{18}O_6N_2$. Ber. C 52.37, H 6.04, N 9.40.
Gef. » 52.50, » 6.13, » 9.44.

Das Amid krystallisierte in vierseitigen, schiefen Tafeln. Es ist in Alkohol schwer löslich, etwas leichter in der Wärme, sonst sehr wenig löslich.

Säuren $C_{13}H_{16}O_3$.

5 g Ester wurden durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad mit 70 ccm *n*-Lauge (5 Äquiv.) verseift. Nach Zugabe des Säureäquivalents krystallisierten 3.1 g Substanz direkt aus, und durch Konzentrieren der Mutterlauge wurden noch 0.8 g gewonnen. Die berechnete Menge ist 4.1 g.

Das Schmelzen der Substanz war sehr unscharf von 160—200°, und in der Tat bestand sie aus zwei verschiedenen Säuren. Man trennte sie in der Weise, daß man in etwa 15 Volumteilen heißem Alkohol löste. In der Kälte fiel zuerst Säure I in großen klaren, sechseitigen Blättchen aus. Sie wurden nach einigen Minuten abfiltriert. Aus der Mutterlauge schied sich dann Säure II in winzigen, kurzen Prismen ab. Eine weitere Menge davon, natürlich weniger rein, wurde durch Verdampfen des Alkohols gewonnen. Durch zweimaliges Wiederholen der Operation erhielt man so 2.1 g der Säure I vom Schmp. 230—231° und 1.5 g der Säure II vom Schmp. 175—178°.

Für die Analyse wurde Säure I aus 20 Teilen Alkohol umgelöst und bei 105° getrocknet:

$C_{13}H_{16}O_3$. Ber. C	52.00,	H	5.33.
Gef. »	51.84, 51.87,	»	5.50, 5.55.

Die Säure schmilzt bei 230—231° (korr. 235—236°) und verliert dabei 1 Molekül Kohlensäure (gef. 14.8%). Sie ist nicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwer in heißem Aceton, Essigester, ziemlich löslich in heißem Wasser (25 Teilen), Eisessig, sehr schwer in der Kälte. Sie krystallisiert aus Alkohol in irisierenden sechseckigen Blättchen, aus Wasser auch in langen Nadeln.

Durch Veresterung erhält man den ursprünglichen Ester.

Die Säure neutralisiert in der Kälte 2 Moleküle $C_{10}H_{18}$ -Lauge, in der Wärme gegen vier.

Die Säure II krystallisierten wir zuerst aus Wasser, dann aus Alkohol um.

$C_{13}H_{16}O_3$. Ber. C	52.00,	H	5.33.
Gef. »	52.05, 51.67,	»	5.82, 5.47.

Die Säure schmilzt bei 178—178° (korr. 180—181°), weiter erhitzt verliert sie Kohlensäure. Sie krystallisiert aus Wasser in schiefen breiten Prismen oder vierseitigen Tafeln, aus Alkohol in winzigen Prismen. Sie löst sich in der Hitze in 4 Teilen Alkohol und in 3—4 Teilen Wasser. Sie ist leicht löslich in heißem Aceton, Eisessig, ziemlich schwer in Essigester, äußerst wenig in Äther, Chloroform. Verestert, liefert sie das Ausgangsmaterial.

Ihre erwärmte alkalische Lösung gibt beim Ansäuern wieder ein Gemisch der beiden Säuren.

Reduktion des Chlor-valerolactons zu γ -Valerolacton.

20 g Lacton wurden mit 60 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.7) und 6 g rotem Phosphor 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann filtrierte man von unverändertem Phosphor ab, dampfte im Vakuum ein und nahm den Rückstand in Äther auf. Man fügte Kaliumcarbonat zur Bindung der Säure und des Wassers zu und schüttelte die abgegossene, braun gefärbte Lösung mit Quecksilber, bis sie farblos geworden war. Nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum destillierte man das Valerolacton, das unter 13 mm Druck als schwere, farblose Flüssigkeit konstant bei $83-84^{\circ}$ überging. Die Ausbeute war 8 g oder mehr als 50% der Theorie.

Im Falle das Lacton gefärbt übergeht, empfiehlt es sich, durch Behandlung mit Alkali vorhandenes Jodvalerolacton zu zerstören, anzusäuern und wie oben die Isolierung vorzunehmen.

192. S. Gabriel:

Neue Darstellungsweisen aliphatischer Aminoketone.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 22. März 1909; vorgetr. in der Sitzung vom 8. März 1909.)

Das leicht zugängliche Phthalylglycylchlorid, $C_8H_4O_2:N \cdot CH_2 \cdot COCl$, und seine Homologen, $C_8H_4O_2:N \cdot (CH_2)_x \cdot COCl$, tauschen, wie ich letzthin¹⁾ gezeigt habe, ihr Halogen leicht gegen Phenyl aus, liefern also Phthalimidoderivate aliphatisch-aromatischer Ketone, $C_8H_4O_2:N \cdot (CH_2)_x \cdot CO \cdot C_6H_5$, und aus diesen können durch Hydrolyse aliphatisch-aromatische Aminoketone gewonnen werden.

Gelänge es, das Halogen genannter Acylchloride durch Alkyl zu ersetzen, so müßten sich ebenfalls durch Hydrolyse rein aliphatische Aminoketone (bezw. ihre Anhydroprodukte) herstellen lassen. In dieser Absicht hatte ich bereits früher Phthalylglycylchlorid mit Zinkäthyl²⁾ zusammengebracht, allerdings ohne den gewünschten Erfolg.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2648; **41**, 513, 1127, 2010, 2014 [1908].

²⁾ Diese Berichte **41**, 243 [1908]; dort ist 55 resp. 58 mm von oben Zinkäthyl resp. Äthyl für Zinkmethyl resp. Methyl zu setzen.