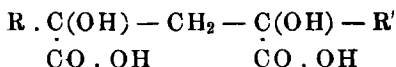


407. M. Carlson: Säuren aus dem Dicyanhydrin
des Benzoylacetons.

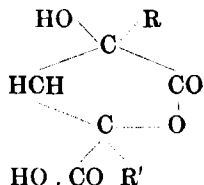
(Eingegangen am 13. August.)

[Aus dem I. chem. Universitäts-Laboratorium zu Leipzig.]

Im Frühjahr 1891 wurden im hiesigen Laboratorium auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. J. Wislicenus Versuche über die Lactonbildung zweibasischer Dioxysäuren der allgemeinen Formel:



in der Erwartung begonnen, dass die zu beobachtenden Thatsachen wichtige Momente zur Beurtheilung der stereochemischen Theorien abgeben möchten. In diesen Säuren steht jede Hydroxylgruppe zu einer Carboxylgruppe in der α -, zur anderen in der γ -Stellung, beide müssen also der Lactonveresterung mit den γ -ständigen Carboxylgruppen fähig sein. Sind unsere Anschauungen über die stereochemischen Verhältnisse richtig, so darf indessen nur einmalige Lactonbildung stattfinden können, denn in dem Augenblicke, in welchem die Schliessung des Lactonringes erfolgt, muss sich die noch nicht veresterte Carboxylgruppe von ihrem γ -ständigen Hydroxyl so weit entfernen, dass hier die Ringschliessung unmöglich wird, selbst in dem an sich günstigen Falle, dass beide auf ein- und derselben Seite der Lactonring-Ebene liegen:

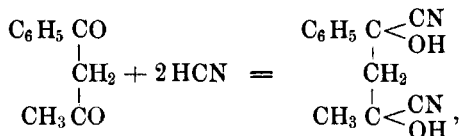


Als Ende 1891 die Arbeit Zelinski's¹⁾ über die von dem Acetylaceton aus dargestellten Dimethyldioxyglutarsäuren erschien, wurden die in gleicher Richtung hier begonnenen Versuche vorläufig abgebrochen, diejenigen über Benzoylacetonderivate aber, mit der ich bereits anderthalb Semester lang beschäftigt war, fortgesetzt. Da dieselben wenigstens in einer Richtung abgeschlossen sind, so übergebe ich sie hiermit der Oeffentlichkeit.

Behandelt man Benzoylaceton nach dem Verfahren von Wislicenus und Urech mit nascirender Blausäure, indem man seine alkoholische Lösung mit dem doppelten der zu 2 Mol. berechneten

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 4006.

Menge von Cyankalium zusammenbringt und allmählich Salzsäure von 1.19 spec. Gew. hinzufliessen lässt, so entsteht das Dicyanhydrin des Doppelketons:



welches beim Behandeln mit wässrigen Mineralsäuren in die Phenyl-Methyl-Dioxyglutarsäure übergehen muss.

Die letztere Umsetzung verläuft sehr wenig glatt, da unter allen Umständen grosse Massen von harzartigen Condensationsproducten entstehen, welche die Ausbeute an dem gesuchten Producte stark beeinträchtigen. Durch Alkalien wird die Zersetzung überdies eine ganz andere und liefert nur Monocarbonsäuren. Die besten Ausbeuten erhielt ich noch, wenn ich das rohe Blausäure-Additionsproduct mit viel Wasser versetzte, das ölig ausgefallene Cyanhydrin mit dem doppelten Volum rauchender Salzsäure von 1.19 spec. Gew. übergoss, und nach erfolgter Auflösung des braunen Oeles etwas mit Wasser verdünnte und dann mehrere Tage bis zum Sieden erhitze. Ebenso wie bei der Einwirkung der Salzsäure in der Kälte scheiden sich grosse Mengen dunkelbrauner Harze aus, von denen man die wässrige Lösung abgiesst. Letztere wird dann auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Sodalösung aufgenommen, von Neuem abgeschiedenes Harz durch Filtration entfernt und die nun angesäuerte Salzlösung erschöpfend ausgeäthert. Der Aether hinterlässt einen Syrup, der mehr oder weniger schnell krystallinisch erstarrt und zunächst aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Beim Erkalten scheiden sich feine, mit einander verfilzte Nadelchen (Säure A) aus, deren Schmelzpunkt bei wiederholtem Krystallisiren schnell bei 174—175° constant wird. Beim Verdunsten der Mutterlauge erhält man von dieser Verbindung noch etwas mehr, doch erscheinen bald grosse glasglänzende Prismen (Säure B), deren Schmelzpunkt bei 163° constant ist.

Beide Verbindungen sind isomere Lactonsäuren der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$, denn sie geben bei der Analyse folgende Werthe:

	Berechnet	Säure A v. 174—175° Schmp.		Säure B v. 163° Schmp.	
		Gefunden		Gefunden	
C	61.02	60.89	60.93	60.73	60.75
H	5.08	5.24	5.25	5.38	5.49

Von beiden wurden durch Fällung der neutralen Natriumsalzlösungen mit Silbernitrat die unlöslichen Silbersalze dargestellt und ebenfalls analysirt:

	Berechnet	Gefunden	
		Salz der Säure A	Salz der Säure B
C ₁₂	41.98	41.73	41.70
H ₁₁	3.21	3.42	3.34
Ag	31.49	31.29	31.10
O ₅	23.32	—	—

Durch Titrirung gewogener Mengen mit Zehntel-Normalalkali ergiebt sich für beide Säuren übereinstimmend, dass sie durch 1 Mol. KOH neutralisirt, beim Kochen mit einem Alkaliüberschuss und Zurücktittiren aber durch ein zweites Alkalimolekül verseift und in das neutrale Kaliumsalz einer zweibasischen Dioxysäure übergeführt werden. Die Dioxysäure aber ist aus beiden Lactonsäuren dieselbe. Man erhält sie leicht, wenn man das aus den Lactonsäuren dargestellte zweibasische Kaliumsalz mit der grade nöthigen Menge Salzsäure versetzt und ausäthert. Beim Verdunsten des Aethers bleiben farblose Nadelchen zurück, welche, seien sie aus der Lactonsäure A oder aus B dargestellt, stets dasselbe Aussehen haben, im Schmelzröhrchen übereinstimmend bei 151° zu erweichen beginnen und unter Wasserabgabe bei 168° vollständig verflüssigt sind.

Die Analysen ergaben zur Formel C₁₂H₁₄O₆ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
		Aus Säure A	Aus Säure B
C ₁₂	56.69	56.77	56.79
H ₁₄	5.51	5.58	5.37

Die aus den neutralen Kaliumsalzen gefällten Silbersalze liessen ebenfalls keinerlei Unterschiede erkennen und lieferten zur Formel stimmende Verbrennungsergebnisse:

	Berechnet	Gefunden	
		Aus Säure A	Aus Säure B
C ₁₂	30.77	30.73	30.63
H ₁₂	2.57	2.63	2.56
Ag ₂	46.15	46.14	46.11
O ₆	20.51	—	—

Beim Erhitzen grösserer Mengen der zweibasischen Phenyl-Methyl-Dioxyglutarsäure tritt, wie oben erwähnt, Wasser aus. Hält man die Temperatur der geschmolzenen Masse für einige Zeit auf 170—175°, so wird der Rückstand beim Erkalten zu einem dicken Oele, welches allmählich erstarrt. Wird es in der ausreichenden Menge heissen Wassers gelöst, so krystallisiren beim Erkalten feine verfilzte Nadelchen, die bei 174—175° schmelzen und wieder die Lactonsäure A sind, während die Mutterlaugen beim Verdunsten schliesslich die glasglänzenden Prismen der bei 160—163° schmelzenden Lactonsäure B geben.

