

350. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber das β -Lacton der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 6. August.)

Bekanntlich haben Perkin¹⁾ sowie Fittig und Binder²⁾ gefunden, dass β -Bromphenylpropionsäure und deren Derivate bei der Behandlung mit Soda glatt in Styrol und Kohlensäure zerfallen. Man glaubte daher, dass β -Lactone nicht existenzfähig seien, bis Einhorn³⁾ vier Jahre später das β -Lacton der *o*-Nitrophenyl- β -milchsäure entdeckte. Die Beständigkeit des β -Lactons in diesem Falle wurde anfangs der Gegenwart der Nitrogruppe zugeschrieben, was um so plausibler war, als auch bei andern Nitrokörpern von Einhorn und seinen Mitarbeitern β -Lactone aufgefunden wurden. Einhorn und Lehnkering⁴⁾ zeigten dann, dass auch die Chinolyl- β -oxypropionsäure ein β -Lacton liefert, und schliesslich fanden Einhorn und Eichengrün⁵⁾ ein β -Lacton des Anhydroecgonindibromides auf. Hieraus geht hervor, dass die Bildung von β -Lactonen sowohl bei Benzolabkömmlingen als auch bei gesättigten cyclischen Ringen möglich ist; es fehlte nur noch der Nachweis, dass auch Derivate gesättigter und offener Kohlenstoffketten β -Lactone bilden können. Diese Lücke haben wir durch Darstellung eines β -Lactons der von der *as*-Dimethylbernsteinsäure abgeleiteten Aepfelsäure ausgefüllt.

Die Darstellung des Lactons geschah durch Behandlung der Bromdimethylbernsteinsäure mit Silberoxyd.

Monobrom-*as*-Dimethylbernsteinsäure.

20 g Dimethylbernsteinsäure, 29 g Dreifachbromphosphor und 54 g Brom wurden nach der Volhard'schen Methode 7 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Trägt man dann das Product in wenig kaltes Wasser ein, so scheiden sich Krystalle der gebromten Säure ab, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt werden. Die Reindarstellung dieser Säure gelang nicht, da derselben immer eine gewisse Menge einer höher bromirten Säure anhaftete. Die Säure, welche in Wasser zu leicht löslich ist, um daraus umkrystallisirt zu werden, kann aus Salzsäure leicht in Krystallen erhalten werden.

¹⁾ Ann. d. Chem. 195, 135.

²⁾ Diese Berichte 11, 515.

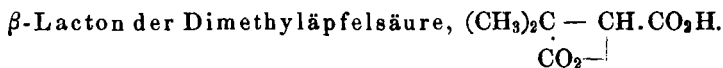
³⁾ Diese Berichte 16, 2209.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 246, 160. Daselbst auch Literaturangaben.

⁵⁾ Diese Berichte 23, 2876.

Diese zeigten aber auch nach sorgfältiger Entfernung der Salzsäure einen zu hohen Halogengehalt. Der Schmp. derselben liegt bei 167°. Aus Benzol erhält man Krystalle, welche bei 136° schmelzen und offenbar eine Benzolverbindung sind, da der Halogengehalt auch nach längerem Verweilen im Vacuum viel zu niedrig gefunden wurde.

Da die gebromte Säure andererseits beim Kochen mit Barytwasser Dimethyläpfelsäure und beim Behandeln mit Silberoxyd das Lacton derselben in guter Ausbeute gab, wurde darauf verzichtet, sie vollständig zu reinigen.



Die bei der Bromirung der Dimethylbernsteinsäure erhaltene Krystallmasse wurde mit 10 Theilen kaltem Wasser behandelt, wobei eine geringe Menge einer wahrscheinlich höher bromirten Säure ungelöst blieb. Das Filtrat wurde unter Eiskühlung portionenweise mit frisch gefälltem Silberoxyd versetzt, bis die Lösung neutral reagirte. Die Einwirkung ist eine momentane, und die Flüssigkeit wird bromfrei, sowie der Neutralisationspunkt erreicht wird. Die Flüssigkeit wird darauf mit so viel Salzsäure versetzt, dass noch etwas Silber gelöst bleibt, vom Brom- und Chlor-Silber abfiltrirt, mit Ammonsulfat gesättigt und schliesslich mit Aether extrahirt. Als die nach dem Verjagen des grössten Theils des Aethers zurückbleibende Flüssigkeit in eine Schale gegossen wurde, schieden sich allmählig grosse Krystalle aus, die durch Aufbringen auf einen Thonteller von anhaftender Mutterlauge befreit wurden. Zur vollständigen Reinigung wurde die Substanz mit Aether aufgenommen, Benzol bis zur beginnenden Trübung zugesetzt und stehen gelassen, wobei sie sich in grossen, dicken Tafeln von rhombischen Umrissen abschied. Die Analyse der Substanz gab Zahlen, welche auf die Zusammensetzung der Dimethyläpfelsäure führen. Da es sich aber zeigte, dass sie im Vacuum an Gewicht verlor, wurde sie vor der Analyse bei 45° im Vacuum getrocknet, verlor dabei ohne zu schmelzen ein Molekül Wasser und gab nun für das Lacton stimmende Zahlen. Der Umstand, dass eine Lactonsäure Krystallwasser enthält, ist nichts Auffallendes, da dies bei der Terpenylsäure, bei den beiden Lactonen der Oxycamphoronsäure und auch bei andern, ähnlich constituirten Verbindungen der Fall ist. Die lufttrockne Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen, die zu der Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ stimmen.

Analyse: Ber. Procente: C 44.44, H 6.17.

Gef. » » 44.57, » 6.25.

Die bei 45° getrocknete Substanz zeigte die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$:

Analyse: Ber. Procente: C 50.00, H 5.56.
 Gef. » » 49.53, 49.70, » 5.87, 5.79.

Auffallend ist, dass die getrocknete Substanz mit grosser Schnelligkeit an der Luft das Krystallwasser wieder aufnimmt; die gepulverte Substanz nahm in 3 Tagen 10.7 pCt. Wasser auf, berechnet 12.5 pCt.

Die Titration der getrockneten Substanz ergab, dass die Säure in der Kälte einbasisch, in der Wärme zweibasisch ist. Es zeigte sich dabei keine Spur von der Unbeständigkeit des Neutralisationspunktes, welche bei der Titration der γ -Lactonsäuren so lästig wird. Es ist dies eine natürliche Folge von dem Umstande, dass die β -Lactonsäure aus der Aepfelsäure nicht zurückgebildet wird.

0.1782 g brauchten zur Neutralisation in der Kälte 12.30 ccm $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge, bei 100° dagegen 24.90 ccm. Berechnet ist 12.38 und 24.75 ccm.

Molekulargewichtsbestimmung.

Hr. W. Nagel, welcher die Güte gehabt hat, die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktmethode auszuführen, theilt uns darüber Folgendes mit:

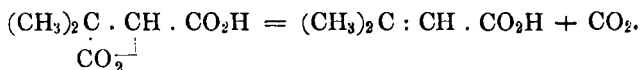
»Angewandt: 0.8085 g getrocknete Substanz. Aether: 30.7 g. Siedepunkterhöhung: 0.365°. Constante für Aether: 21.

Daraus leitet sich das Molekulargewicht 151 ab, ber. 144.«

Die Substanz ist demnach wirklich das β -Lacton, und nicht ein Lactid.

Das wasserhaltige Lacton schmilzt bei 54—55°, das getrocknete bei 45—47°, also niedriger, was auffallend ist, da bei der Terpenylsäure das Umgekehrte der Fall ist. In Wasser ist das Lacton sehr leicht löslich, in Aether und Essigester zerfliesslich, sehr schwer löslich in Benzol und Ligroin. Eine mit Natronlauge in der Kälte neutralisirte Lösung gab nur mit Bleiessig einen Niederschlag, mit Silbernitrat beim starken Eindampfen einen in Wasser leicht löslichen, pulverigen Niederschlag, mit Kupfer-, Zink-, Cadmium-Salzen und mit Bleinitrat keinen Niederschlag.

Sehr bemerkenswerth ist, dass die von Einhorn bei allen β -Lactonen beobachtete leichte Abspaltung von Kohlensäure beim Erhitzen oder Kochen mit Wasser bei diesem Lacton nicht stattfindet. Dasselbe sollte in Folge von Kohlensäureabspaltung beim Erhitzen Dimethacrylsäure geben, wenn es sich den aromatischen Lactonen analog verhielte:

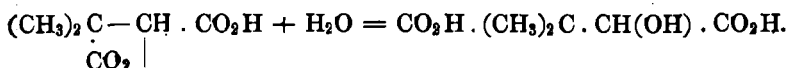


Erhitzt man es aber bei gewöhnlichem Druck, so geht das Krystallwasser fort, und dann destillirt bei 250—260° eine dickliche

Flüssigkeit, während nur geringer Rückstand bleibt. Das Destillat enthielt eine geringe Menge von flüchtigen Säuren, nach deren Verjagung der Syrup allmählich zu einer Krystallmasse erstarrte, die nicht näher untersucht wurde. Es hatte also nur eine minimale Abspaltung von Kohlensäure stattgefunden.

Ueberführung des Lactons in die Dimethyläpfelsäure.

Durch Eindampfen der wässrigen Lösung wird das Lacton nicht verändert, dagegen geht es beim Erwärmen mit Alkalien momentan, beim Eindampfen mit Salzsäure langsam in die Äpfelsäure über:



Eine Rückbildung des Lactons aus der Säure gelang nicht.

Dimethyläpfelsäure.

Diese Säure ist kürzlich von Conrad¹⁾ aus dem Dimethylacetessigester dargestellt worden. Aus der Bromdimethylbernsteinsäure erhielt man sie am einfachsten durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser. Es bildet sich dabei etwas Baryumcarbonat, wir können aber nicht angeben, ob diese Reaction der reinen Monobromsäure zukommt, da die von uns angewandte Säure höher bromirte Producte enthielt. Da die Säure auf Zusatz von Ammonsulfat aus der wässrigen Lösung durch Aether mit Leichtigkeit extrahirt werden kann, bietet ihre Darstellung keine Schwierigkeit. Ebenso ist es ein Leichtes, sie aus dem Lacton zu gewinnen.

Durch Umkrystallisiren aus Essigester erhält man die Säure rein. Sie bildet dann zu Krusten vereinigte Prismen vom Schmp. 129—131° (Conrad 129°). Die Analyse gab auf die Formel $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$ stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. Procente: C 44.44, H 6.17.

Gef. » » 44.43, » 6.12.

Die Titration stimmte auf eine zweibasische Säure: 0.1517 g brauchten in der Kälte 18.8 ccm $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge; für eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$ berechnet sich 18.73 ccm. Die Säure ist in Wasser leicht löslich, ziemlich leicht in Aether und Essigester, sehr schwer in Benzol und Chloroform. Das Silbersalz ist in heissem Wasser etwas löslich und krystallisirt daraus in Nadelchen; Conrad beschreibt es als einen amorphen Niederschlag.

¹⁾ Diese Berichte 30, 860.

Beim Erhitzen der Säure auf 200° tritt Gasentwicklung ein, die erst nach längerer Zeit aufhört (6 Stunden). Es geht dabei Wasser weg, und es hinterbleibt ein Harz. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid entsteht ein dicker Syrup, der sich beim Eindampfen mit Wasser in eine krystallinische Substanz vom Schmp. 140° verwandelt. Diese ist Acetyldimethyläpfelsäure, da sie sich beim Kochen mit Alkalien in Essigsäure und Dimethyläpfelsäure spalten liess, welche durch den Schmp. 130° und das in Nadeln krystallisierende Silbersalz identificirt wurde. Auch nach dem Verfahren von Biedermann — Erhitzen mit einem Molekül Essigsäureanhydrid — gelang die Ueberführung in das Lacton nicht. Es wurde ein dickes Oel erhalten, das Krystalle ausschied, welche aber über 100° schmolzen und daher nicht das Lacton sein konnten.

351. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber *cis*- und *trans*-Isomerie bei Lactonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 6. August.)

Kachler und Spitzer¹⁾ haben bei der Bromirung der Camphoronsäure zwei isomere Lactonsäuren der Oxycamphoronsäure erhalten, welche mit einem Molekül Krystallwasser krystallisiren und daher von ihnen unter Vorbehalt als α - und β -Oxycamphoronsäuren beschrieben worden sind. Sie geben ferner an, dass die α -Säure zwei, die β -Säure dagegen beim Kochen mit Barytwasser drei Äquivalente Baryum aufnehme. Da die Camphoronsäure nach der Formel von Bredt eine Trimethyltricarballysäure ist, welche nur ein einziges Oxyderivat liefern kann, sollte die Differenz zwischen beiden Säuren nur auf einer geometrischen Isomerie beruhen können. Wir haben daher die α -Säure einer Titration unterworfen und dabei gefunden, dass in der Kälte genau zwei Moleküle Kali zur Neutralisation erforderlich sind, während beim Kochen etwas mehr Kali, wenn auch lange nicht ein ganzes Molekül aufgenommen wird. Die Erscheinungen bei der Titration sind ganz dieselben, wie bei ähnlichen mehrbasischen Lactonsäuren, das heisst der Neutralisationspunkt ist nicht mehr genau erkennbar, wenn mehr Kali zugesetzt wird, als der Sättigung der freien Carboxylgruppen entspricht, was wohl der Rückbildung des Lactonringes unter Abspaltung von Alkali zuzuschreiben ist.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 9, 708.