

234. Fr. Fichter und Alfred Beisswenger: Die Reduction des Glutarsäureanhydrids zum δ -Valerolacton.

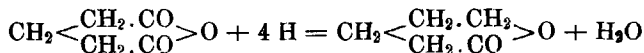
(Eingegangen am 6. April 1903.)

Vor einigen Jahren beschrieben Fichter und Herbrand¹⁾ ein Verfahren, um aus den Anhydriden zweibasischer Fettsäuren durch Reduction zu Lactonen zu gelangen: sie führten ihre Versuche durch mit Bernsteinsäureanhydrid und Brenzweinsäureanhydrid, und begannen das Studium der Reduction des Glutarsäureanhydrids. Wir wollen im Folgenden über die Fortsetzung der damals abgebrochenen Untersuchung berichten und dabei die Reduction der Anhydride der Glutarsäure, Aethylbernsteinsäure und α -Methylglutarsäure behandeln.

Die

Reduction von Glutarsäureanhydrid

verläuft nach der Gleichung:



mit einer Ausbeute von etwa 10 pCt. und wird am besten mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung durchgeführt. Das erhaltene Product ist ein Gemenge von Glutarsäure und δ -Oxyvaleriansäure, die in Form ihrer Baryumsalze getrennt werden können auf Grund der Unlöslichkeit des Baryumglutarates in Alkohol: das in Alkohol leicht lösliche δ -oxyvaleriansaure Baryum bleibt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels als Syrup zurück. Es wird in Wasser gelöst, die Lösung angesäuert, aufgeköcht, dann abgekühlt, mit Soda neutralisirt und mit Aether extrahirt: so resultirt etwa ein Viertel des δ -Valerolactons als farbloses Oel vom Sdp. 113—114° bei 13—14 mm Druck.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$. Ber. C 60.00, H 8.00.

Gef. » 59.65, » 8.29.

Das δ -Valerolacton reagirt neutral, aber beim Zusatz eines Tropfens Wasser tritt sofort saure Reaction ein. Es zeigt also wie andere δ -Lactone eine geringe Beständigkeit des Lactonringes.

Die durch Kochen mit Basen darstellbaren Salze der δ -Oxyvaleriansäure sind wenig charakteristisch.

Dagegen zeichnet sich das δ -Valerolacton durch eine merkwürdige und auffallende Erscheinung aus: es polymerisirt sich nämlich nach kurzer Zeit, indem das anfangs dünnflüssige Oel immer dicker wird und schliesslich vollständig krystallinisch erstarrt. Das feste Polymere scheidet sich aus Aether-Petroläther oder aus Benzol-Petroläther in kleinen, warzenförmigen Krystallaggregaten vom Schmp. 47—48° ab,

¹⁾ Diese Berichte 29, 1192 [1896].

die in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, in Wasser und Petroläther nicht löslich sind.

$(C_5H_8O_2)_n$. Ber. C 60.00, H 8.00.

Gef. » 59.52, » 8.28.

Das polymere δ -Valerolacton wird in Folge seiner Unlöslichkeit von Laugen nur schwer angegriffen: zur Titration wurde es in wässrig-alkoholischer Lösung mit überschüssigem $\frac{1}{10}$ -n.-Alkali am Rückflusskühler einige Stunden gekocht und dann mit $\frac{1}{10}$ -n.-Säure zurücktitrirt. 0.2378 g verbrauchten 23.38 statt 23.78 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge.

Es wurde schon oben betont, dass nur etwa ein Viertel des δ -Valerolactons der alkalischen Lösung durch Aether entzogen wurde: der Rest war schon beim Neutralisiren unter Aufspaltung des Lactonringes in oxyssaures Salz übergegangen. Durch Ansäuern und erneute Extraction mit Aether resultirte daraus die δ -Oxyvaleriansäure als dickliches Oel, die ebenfalls der Destillation unterworfen wurde, um auch sie in's Lacton überzuführen. Dabei wurden neben einer Hauptmenge, die zwischen 110° und 120° (bei 13–14 mm Druck) übergang, auch höher siedende (bis 150°) Antheile erhalten, welche offenbar schon zum Theil polymerisirt waren. Sämmtliche Destillate erstarrten nach wenigen Stunden zu einer weissen Krystallmasse, die aus polymerem δ -Valerolacton bestand. Offenbar wird in diesem Fall die Polymerisation sehr begünstigt durch die kleinen Mengen von Mineralsäure, welche in den Aether gehen.

Ueher die Molekulargrösse des Polymeren lassen sich keine präzisen Angaben machen. Bei Bestimmungen auf ebullioskopischem Wege verminderte sich der anfangs auf das Heptamere stimmende Werth während der Versuchsauer bis auf das Pentamere herunter.

Beim Behandeln des polymeren δ -Valerolactons mit Basen resultiren wieder die Salze der monomeren δ -Oxyvaleriansäure; denn aus der angesäuerten Lösung wurde mit Aether ein Oel extrahirt, das bei 110 – 115° unter 13–14 mm Druck siedete und sich dadurch als monomeres δ Valerolacton zu erkennen gab, aber allerdings nach kurzer Zeit wieder zu der polymeren Modification erstarrte¹⁾.

Das δ -Valerolacton ist schon mehrfach in der Literatur beschrieben worden. Funk²⁾ erhielt es aus δ -Chlorvaleriansäure durch Destillation als ein Oel vom ungefähren Sdp. 230° ; Cloves³⁾ dagegen fand, dass bei der Destillation der δ -Chlorvaleriansäure unter Chlorwasserstoffabspaltung halb feste, nicht krystallisirbare, offenbar

¹⁾ Bezügl. dieser Polymerisation, die an anderen Lactonen nicht beobachtet worden ist, sei darauf hingewiesen, dass nur das Glykolid sich polymerisirt, nicht aber seine Homologen; Bischoff und Walden, diese Berichte 26, 263 [1893].

²⁾ Diese Berichte 26, 2574 [1893]. ³⁾ Ann. d. Chem. 319, 357 [1901].

polymere Producte entstehen — vielleicht hatte er schon das polymere δ -Valerolacton, allerdings nicht rein, in Händen. Cloves erhielt dann das δ Valerolacton mit Hilfe der δ -Jodvaleriansäure, die er zunächst in δ -Oxyvaleriansäure umwandelte, welche bei der Destillation das Lacton als Oel vom Sdp. 218—220° lieferte.

Eine ältere Angabe über das δ -Valerolacton stammt von Weidel¹⁾. Er hatte die Nicotinsäure durch die Einwirkung von Natriumamalgam in stark alkalischer Lösung in δ -Oxy- α -methylglutarsäure umgewandelt, und diese gab ihm bei der Destillation eine krystallisirte Säure von der Zusammensetzung $C_6H_8O_4$ und ein neutrales Oel vom Sdp. 222—226° bei 56 mm Druck (also viel höher siedend als das reine δ -Valerolacton), das er als δ -Valerolacton betrachtete. Wir haben zur Aufklärung dieser Verhältnisse die Versuche von Weidel wiederholt.

Destillation der δ -Oxy- α -methyl-glutarsäure.

Die rohe, aus der Nicotinsäure erhaltene Oxysäure wurde zur Reinigung mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure verestert, der erhaltene Ester (der unter 12—13 mm Druck bei 174—176° siedete) mit alkoholischem Kali verseift, und die reine, syrupöse δ -Oxy- α -methylglutarsäure (36 g), ohne die sehr langsam eintretende Krystallisation abzuwarten, im Vacuum destillirt. Zuerst trat etwas Wasser auf, und bei einer Temperatur des Bades von 230—260° destillirte fast alles als farbloses, dickes, im Kühler schon erstarrendes Oel über, unter Hinterlassung eines geringen, harzigen Rückstandes.

Das gesammte Destillationsproduct wurde in Wasser gelöst, alkalisirt und mit Aether extrahirt: dabei wurden in der That kleine Mengen eines Oels gewonnen, das aber nach dem Kochen mit Barytwasser beim Ansäuern und Extrahiren nur noch die gleich zu besprechende α -Methylenglutarsäure an Aether abgab. Das vermeintliche δ -Valerolacton von Weidel war also wohl nur das Anhydrid der α -Methylenglutarsäure: die von ihm angewandte Trennungsmethode bietet auch keine Gewähr für die Lactonnatur seines Körpers.

Die sauren Destillationsproducte enthielten keine flüchtigen Antheile, sondern, neben kleinen Mengen unverändert übergegangener δ -Oxy- α -methylglutarsäure, als einziges Product der Destillation die α -Methylenglutarsäure, $CH_2:C(COOH).CH_2.CH_2.COOH$.

Die α -Methylenglutarsäure krystallisirt aus Wasser in kleinen, weissen Prismen, welche bei 129° erweichen und bei 130—131° schmelzen: sie ist leicht löslich in Aether und Alkohol, mässig in kaltem, leicht in heissem Wasser, schwer löslich in Chloroform und

¹⁾ Monatsh. für Chem. 11, 501 [1890]; diese Berichte 24, Ref. 148 [1891].

Benzol, unlöslich in Petroläther. Aus heissem Chloroform erhält man sie auf Zusatz von Petroläther als feines, voluminöses Krystallpulver. Ihre Lösung in Natriumcarbonat entfärbt Permanganat augenblicklich.

$C_6H_8O_4$. Ber. C 50.00, H 5.55.

Gef. » 50.15, » 5.47.

Baryumsalz: In Wasser sehr leicht löslich: kann durch Zusatz von Alkohol in kleinen, körnigen Krystallen erhalten werden. Das Krystallwasser kann nicht vollständig vertrieben werden, ohne dass das Salz sich zu zersetzen beginnt.

$C_6H_8O_4Ba + 2H_2O$. Ber. Ba 43.49. Gef. Ba 43.50, 43.43.

p-Tolylamidsäure: Durch Erhitzen der Säure mit dem gleichen Gewicht *p*-Toluidin auf 150–160° dargestellt; krystallisirt aus Wasser oder aus Benzol in feinen, weissen Nadelchen vom Schmp. 154–155°.

$C_{13}H_{15}O_3N$. Ber. N 6.01. Gef. N 6.22.

Weidel giebt die Zusammensetzung dieser Säure merkwürdiger Weise mit einer Molekel Krystallwasser, den Schmelzpunkt zu 133.5° an; bezüglich der Constitution stellte er nur fest, dass sie bei der Reduction α -Methylglutarsäure liefert. Smoluchowski¹⁾ glaubt, die Weidel'sche Säure mit der α -Methylglutaconsäure von Conrad und Guthzeit²⁾ identificiren zu müssen; diese Vermuthung ist leider in den Ergänzungsband des Beilstein'schen Handbuches³⁾ übergegangen, aber sie ist bestimmt falsch. Denn unsere, nach der Weidel'schen Methode erhaltene Säure stimmt Punkt für Punkt mit der Säure überein, die v. Pechmann und Röhm⁴⁾ durch Condensation von Acrylsäureester erhalten und als α -Methylenglutarsäure charakterisirt haben.

Zum Vergleich wurde auch das Hydrobromid unseres Präparates dargestellt: es schied sich aus Aether-Petroläther in feinen, weissen, sternförmig gruppirten Krystallen vom Schmp. 110–111° ab.

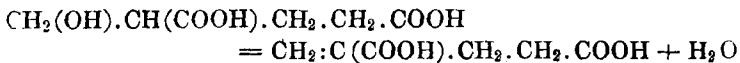
$C_6H_9O_4Br$. Ber. Br 35.55. Gef. Br 35.37.

v. Pechmann und Röhm geben den Schmelzpunkt zu 112° an.

Das Dibromid der α -Methylenglutarsäure, in Eisessiglösung erhalten, wird durch Auskochen mit Chloroform, in welchem es schwer löslich ist, gereinigt, und krystallisirt dann aus Benzol-Petroläther in feinen, weissen Nadelchen vom Schmp 149–150°.

$C_6H_8O_4Br_2$. Ber. Br 52.63. Gef. Br 53.16.

Nach allen diesen Beobachtungen verläuft also die Destillation der δ -Oxy- α -methylglutarsäure nach dem Schema:



1) Monatsh. für Chem. 15, 64 [1894]; diese Berichte 27, Ref. 193 [1894].

2) Ann. d. Chem. 222, 259 [1884].

3) Erster Ergänzungsband, S. 328, No. 8; S. 329, No. 16.

4) Diese Berichte 34, 427 [1901].

und schliesst sich vollkommen der von Fichter untersuchten Destillation der δ -Caprolacton- γ -carbonsäure¹⁾ an, nur mit dem Unterschied, dass die δ -Oxy- α -methylglutarsäure als das niedrigere Homologe keine einbasische, ungesättigte Säure liefert, also kein Kohlendioxyd abspaltet.

Die α -Methylglutarsäure bot noch in anderer Richtung Interesse. v. Pechmann²⁾ hat gefunden, dass die Leitfähigkeit des Natriumsalzes der Dicrotonsäure oder α -Aethyliden- β -methylglutarsäure sich der bekannten Ostwald'schen Regel nicht fügt, und Fichter und Mühlhauser³⁾ haben dann nachgewiesen, dass das nächst niedrige Homologe, die α -Aethylidenglutarsäure, keine derartige Ausnahmestellung einnimmt. Die α -Methylglutarsäure gehört derselben homologen Reihe an: Messungen an ihrem Natriumsalz ergaben bei 25° für $\nu = 32$, $\lambda = 84.5$; für $\nu = 1024$, $\lambda = 101.9$; Differenz = 17.4 reciproke Ohm oder 16.3 reciproke Siemens-Einheiten. Die Säure oder vielmehr ihr Natriumsalz verhält sich also normal.

Messungen des Leitvermögens der freien α -Methylglutarsäure bei 25° ergaben für

$\nu = 16$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda = 12.0$	17.0	23.9	33.4	46.3	63.9	86.8

Dissociationsconstante K = 0.0067.

Die

Reduction des Aethyl-bernsteinsäureanhydrids

wird mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung bewirkt: das erhaltene Lacton schliesst erhebliche Mengen unveränderten Anhydrids ein, die erst durch Aufkochen mit Lauge in die Säure übergehen und dann vom Lacton getrennt werden können. Das reine Lacton, in einer Ausbeute von 5 pCt. erhalten, siedet bei 218—219° und stellt ein farbloses Oel von schwach süsslichem Geruch dar.

$C_6H_{10}O_2$. Ber. C 63.16, H 8.77.

Gef. » 62.87, » 8.74.

Von Salzen der entsprechenden Oxysäure wurden dargestellt:

Baryumsalz: glasige, zu einem Pulver zerfallende Masse.

$(C_6H_{11}O_3)_2Ba$. Ber. Ba 34.34. Gef. Ba 34.58.

Calciumsalz: erstarrt zu einem Krystallbrei.

$(C_6H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$. Ber. Ca 11.86, H_2O 10.65.

Gef. » 11.95, » 10.98.

Silbersalz: mikroskopische Nadelchen, sehr lichtempfindlich.

$C_6H_{11}O_3Ag$. Ber. C 30.12, H 4.60, Ag 45.19.

Gef. » 30.06, » 4.70, » 44.89, 44.78.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2367 [1896]. ²⁾ Diese Berichte 33, 3328 [1900].

³⁾ Diese Berichte 35, 341 [1902].

Das Lacton ist nach allen diesen Beobachtungen verschieden von dem α -Aethylbutyrolacton von Fittig und Chanlaroff¹⁾ und demgemäss zu betrachten als β -Aethyl-butyrolacton. Die Reduction des Aethylbernsteinsäureanhydrids verläuft also nach dem Schema:



und schliesst sich nicht dem Verlauf der Reduction des Methylbernsteinsäureanhydrids²⁾ an, sondern demjenigen des von E. E. Blaise studirten *asymm.* Dimethylbernsteinsäureanhydrids³⁾, welches nach



β -Dimethylbutyrolacton liefert.

Die

Reduction des α -Methyl-glutarsäureanhydrids

wurde wie oben durchgeführt und ergab ein Methyl- δ -valerolacton vom Sdp. 104—108° bei 13—14 mm Druck.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 63.16, H 8.77.

Gef. » 62.81, » 8.61.

Titration: 0.1162 verbrauchten 10.1 statt 10.13 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge.

Die Bestimmung der Constitution dieses nur in schlechter Ausbeute erhaltenen Lactons musste unterbleiben.

Basel, April 1903. Universitätslaboratorium I.

235. H. Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen.

[Dreizehnte Mittheilung: Einwirkung von Alkalien auf Chinolinjodmethylate.]

(Eingegangen am 30. März 1903.)

Bis heute ist das 5-Nitro-3-brom-2-Oxy-1-methyl-1.2-Dihydrochinolin, das ich aus dem entsprechenden Nitrobromchinolinjodmethylat⁴⁾ vor längerer Zeit erhielt, der einzige Repräsentant der aus den Chinoliniumhydroxyden durch Isomerisation sich bildenden Oxydihydrochinoline, welcher krystallisirt und vollkommen rein ge-

¹⁾ Ann. d. Chem. 226, 335 [1884]. ²⁾ Diese Berichte 29, 1194 [1896].

³⁾ Compt. rend. 126, I, 1153; Chem. Centralblatt 1898, I, 1170.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 45, 178. Es sind dort noch die alten, inzwischen verlassenen Formeln angewandt.