

äußern; dagegen werden die Verbindungen $(R_3N)_2PtX_2$ nicht mehr die tetraedrische Konfiguration der zugehörigen Verbindungen bzw. Ionen $PtCl_4$, $[PtCl_4]''$ und $[Pt(NH_3)_4]'$ besitzen, da nicht nur die positiven Ammoniakreste ungesättigt sind, sondern auch die negativen Chloratome, weil letztere, wie an anderer Stelle gezeigt werden wird, sogar in organischen Hydroxyl-derivaten Nebenvalenz-Beziehungen äußern können.

So bleiben also die *cis*- und *trans*-Formeln der betreffenden isomeren Platinsalze in der Erweiterung bestehen, daß auch die intramolare Anziehung zwischen positiven und negativen Gruppen in üblicher Weise ausgedrückt wird:



Dasselbe gilt natürlich für alle anderen analog zusammengesetzten Isomeren, insbesondere aber auch für die „chromoisomeren“ Kobalthaloide vom Typus R_2CoX_2 , z. B. für die blauen und violetten Pyridinverbindungen Py_2CoX_2 :



Endlich sind sogar gewisse, zum Teil erst jetzt von mir nachgewiesene Isomerien bei organischen Verbindungen nur mit der Annahme zu erklären, daß sogar bei Methan-Derivaten unter gewissen Bedingungen plankonfigurierte Moleküle stabil auftreten können — wie sie übrigens als instabile Zwischenformen bei der Racemisierung schon von Alfred Werner angenommen worden sind.

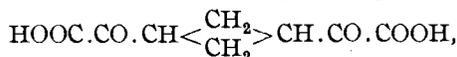
Nachschrift bei der Korrektur. Nachdem das Manuskript dieser Arbeit bereits der Redaktion der „Berichte“ eingesandt war, ist in der Z. a. Ch. 157,299 eine Mitteilung von A. Grünberg erschienen, wonach auch die beiden Formen des Salzes $Pt(NH_3)_2(SCN)_2$ in Aceton monomolar gelöst, also Isomere sind — allerdings ohne eine Erklärung, warum die Salze von diesem Typus plan konfiguriert sind.

444. W. W. Feofilaktow: Über die Kondensation von Brenztraubensäure mit Paraformaldehyd unter Zusatz von Schwefelsäure.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Landwirtschaftl. Akademie Moskau.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1926.)

Im Anschluß an das Studium der einfachsten cyclischen Verbindungen, im besonderen hinsichtlich ihrer Isomerisationen, welches im Laboratorium von Prof. N. J. Demjanow schon vor einer Reihe von Jahren begonnen wurde und jetzt noch weitergeführt wird, erweckte eine von O. Kaltwasser¹⁾ erhaltene Verbindung, welcher der Verfasser die Formel $C_8H_8O_6$ und die Konstitution einer „Tetramethylen-1.3-dioxalylsäure“,



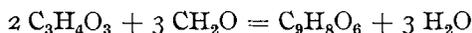
zugeschrieben hat, besonderes Interesse. Die vom Autor angegebenen Eigenschaften und Umwandlungen der Verbindung ließen jedoch Zweifel an der

¹⁾ B. 29, 2273 [1896].

Richtigkeit der ihr zugeschriebenen Struktur entstehen, so daß eine erneute Untersuchung der Substanz angebracht erschien.

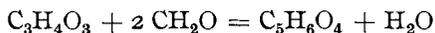
Als ich dann im Auftrage von Prof. N. J. Demjanow mit der Darstellung der Verbindung begann, sah ich mich sogleich genötigt, von den von O. Kaltwasser angegebenen Bedingungen abzuweichen, d. h. ich mußte die Menge der zur Kondensation des Paraformaldehyds mit der Brenztraubensäure benutzten Schwefelsäure auf den zehnten Teil herabsetzen, da sonst die Reaktionsflüssigkeit verharzte und sich beim Ausgießen in Wasser dann keine festen Produkte mehr abschieden. Unter den so veränderten Bedingungen erhielt ich neben der von O. Kaltwasser beschriebenen Säure, zu deren Identifizierung mir, neben dem Schmp. 234⁰, die charakteristische Reaktion der wäßrigen Lösung mit Eisenchlorid (kirschrote Färbung) diente, noch eine andere und zwar neutrale Verbindung, welche sich als ein Lacton der empirischen Formel C₅H₆O₄ erwies. Diese beiden Verbindungen, die im Verhältnis von ungefähr 1 : 3 entstanden waren, ließen sich durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser trennen. Mit Rücksicht auf die geringen Quantitäten an Material, welche mir zur Verfügung standen, konnte ich mit der Säure einstweilen nur einige wenige Bestimmungen vornehmen, und mußte meine Aufmerksamkeit in erster Linie auf das Lacton richten.

Die Säure, die in ihrem Schmelzpunkt und der Eisenchlorid-Reaktion mit den von O. Kaltwasser beschriebenen Eigenschaften übereinstimmte, erwies sich durch Analyse, Titration und Molekulargewichts-Bestimmung als eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung C₉H₈O₆ (und nicht C₈H₈O₆, wie ihr Entdecker angibt), deren Entstehung sich durch die Gleichung:

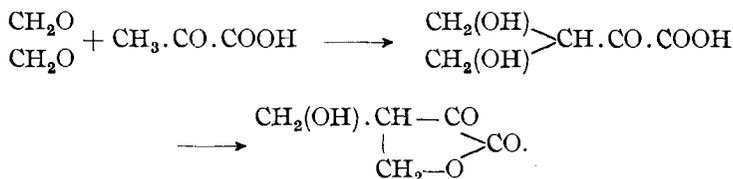


zum Ausdruck bringen läßt. Sie soll noch eingehender untersucht werden.

Die neutrale Verbindung hat die empirische Formel C₅H₆O₄ und gibt auch bei der kryoskopisch in Essigsäure durchgeführten Molekulargewichts-Bestimmung den auf diese Formel stimmenden Wert 130; die Titration spricht dafür, daß ein Lacton vorliegt, dessen Entstehung aus den ursprünglichen Produkten der Gleichung:

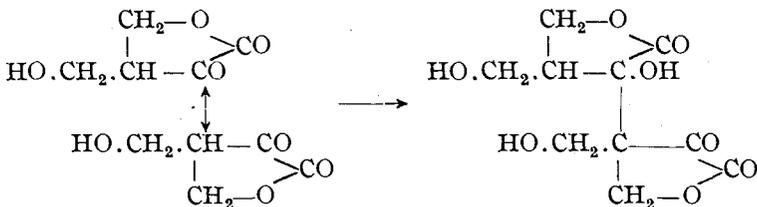


entsprechen würde und sich strukturell wie folgt wiedergeben ließe:



Hiernach wäre die Verbindung das α -Oxo- β -methylol- γ -butyrolacton. Mit dieser Formel stehen in der Tat auch eine Reihe ihrer Umwandlungen — die Bildung und Zusammensetzung der Salze, das Verhalten gegen Na-Alkoholat — vollständig im Einklang. Aber eine so gebaute Verbindung sollte infolge von Keto-Enol-Isomerisation mit Eisenchlorid-Lösung eine Farbenreaktion zeigen, wie dies bei den übrigen Derivaten des α -Oxo-

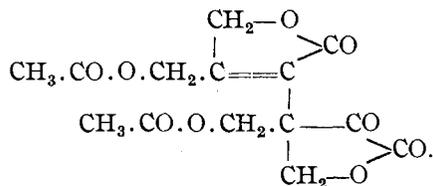
γ -butyrolactons der Fall ist²⁾; in Wirklichkeit gibt aber das in Rede stehende Lacton weder in wäßriger noch in alkohol. Lösung eine Färbung. Da sich ferner eine ganze Reihe anderer Umwandlungen des Lactons nur dann erklären läßt, wenn man die verdoppelte Formel $C_{10}H_{12}O_8$ annimmt, führte ich nunmehr eine Molekulargewichts-Bestimmung in einem anderen Lösungsmittel — und zwar ebullioskopisch in Aceton — aus, und in diesem Falle entsprach das Molekulargewicht (260) tatsächlich der Formel $[C_5H_6O_4]_2$. Dies bewog mich, auch noch die Molekulargewichts-Bestimmung einiger Derivate vorzunehmen. Die hierbei erhaltenen Resultate im Zusammenhalt mit den anderen Umwandlungen des Lactons führten ebenfalls zur Formel $C_{10}H_{12}O_8$ eines Dilactons, welche ich deshalb auch fernerhin gebrauchen werde. Ein solches Dilacton kann man als Produkt der Aldol-Kondensation von zwei Molekülen des α -Oxo- β -methylol- γ -butyrolactons betrachten:



Ein so gebautes Molekül kann keine Keto-Enol-Isomerie mehr zeigen, es muß neutral sein und bei der Titration unter Erwärmen mit überschüssiger Lauge neutrale Salze einer zweibasischen Säure geben.

Das verhältnismäßig unbeständige Ringsystem des α -Oxo- γ -butyrolactons bietet hier aber infolge der Anwesenheit von zwei primären und einer tertiären Hydroxylgruppe im Molekül noch neue Möglichkeiten zur Umwandlung. So bilden sich viele Derivate des Dilactons unter Verlust von einem, einige aber unter Verlust von zwei Molekülen Wasser. Die Abspaltung von einem Molekül Wasser bei einem Körper von solcher Konstitution läßt sich leicht auf Kosten der tertiären Hydroxylgruppe erklären; für die Abspaltung von zwei Molekülen Wasser aber, die scheinbar auch auf Kosten der primären Hydroxylgruppe vor sich geht, sind viele Möglichkeiten vorhanden.

Die Anwesenheit von Hydroxylgruppen ließ sich durch die Bildung eines Acetylderivats bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid feststellen. Dabei stellte sich jedoch heraus, daß gleichzeitig die Abspaltung eines Hydroxyls in Form von Wasser stattfand, was, wie bekannt, charakteristisch für die tertiäre Alkoholgruppe ist. So erhielt ich ein Diacetylderivat $C_{14}H_{14}O_9$, dem ich die folgende Konstitution zuspreche:



²⁾ W. Wislicenus, B. 26, 2144 [1893]; E. Erlenmeyer jun. und N. Knight, B. 27, 2222 [1894].

Während Brom keinen merklichen Einfluß auf das Dilacton ausübt, wirkt Chlor unter Ausscheidung von Chlorwasserstoff substituierend; es gelang mir, ein krystallinisches Chlorid zu gewinnen, dessen Zusammensetzung laut Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung der Formel $C_{10}H_{11}O_7Cl$ entspricht; es ist also ein Hydroxyl des Dilactons $C_{10}H_{12}O_8$ durch ein Cl-Atom ersetzt worden. In Übereinstimmung mit der Struktur, die ich für das Dilacton angenommen habe, dürfte sich dieses Chlorid nach dem Reaktionstypus bilden, welcher von Hell und Urech³⁾ bei der Einwirkung von Brom auf tertiäre Alkohole angenommen worden ist, d. h. unter Ersatz des tertiären Hydroxyls durch ein Chlor-Atom.

Aus anderen Hydroxylderivaten des Dilactons habe ich bei der Einwirkung von Na-Äthylat ein Produkt erhalten, das der Formel $C_{10}H_{10}O_8Na_2$ entspricht, d. h. es werden zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Natrium ersetzt. Der Zusammensetzung und den Eigenschaften nach kann man die stark alkalisch reagierende Substanz für ein Alkoholat halten, welches sich unter Teilnahme von nur zwei primären Hydroxylen gebildet hat.

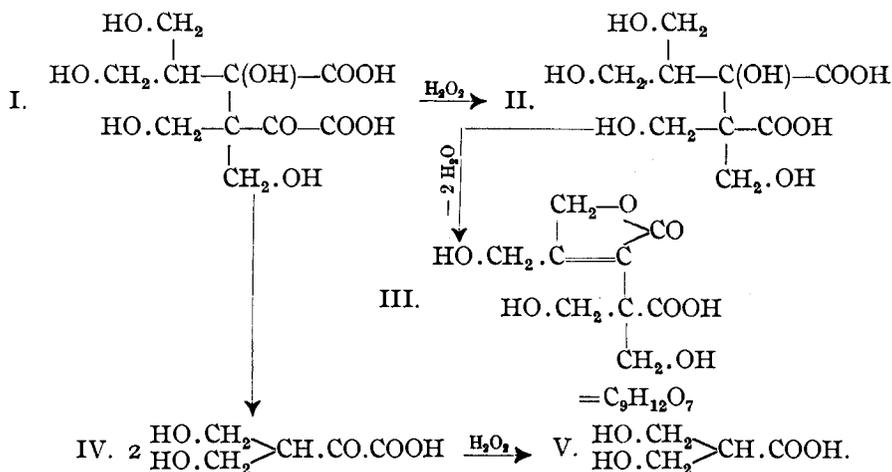
Um die Anwesenheit von Ketogruppen im Dilacton zu bestätigen, wurde die Darstellung von Verbindungen mit Phenyl-hydrazin und Hydroxylamin, sowie die Oxydation mit Kaliumpermanganat bzw. Wasserstoffsuperoxyd und die Reduktion des Dilactons versucht. Bei der Einwirkung von essigsäurem Phenyl-hydrazin wurde ein amorphes, nicht krystallisierendes Produkt erhalten, dessen Zusammensetzung einer Formel $C_{22}H_{24}O_6N_4$ am nächsten kommt. Eine solche Verbindung könnte sich nach der Gleichung: $C_{10}H_{12}O_8 + 2 C_6H_8N_2 = 2 H_2O + C_{22}H_{24}O_6N_4$ bilden und ein Hydrazid-Hydrazon sein. Da diese Verbindung aber nicht widerstandsfähig genug ist, konnte ich sie nicht weiter untersuchen.

Wenn die Zusammensetzung dieses Produkts auch nicht der Möglichkeit widerspricht, daß man es mit einem Dihydrazon zu tun hat, und somit die Frage unentschieden bleibt, wieviel Ketogruppen das Dilacton enthält, so spricht die Zusammensetzung des Oxims $C_{10}H_9O_6N$ doch dafür, daß nur eine Ketogruppe vorhanden ist. Bei der Struktur des Lactons, welche ich vorgeschlagen habe, bleibt die Frage unentschieden, auf welche Weise sich die beiden Moleküle Wasser abgespalten haben, wenigstens soweit hierbei das zweite Molekül in Betracht kommt, wenn man auch wohl als sicher annehmen darf, daß das erste sich auf Kosten des tertiären Hydroxyls gebildet hat. Im Sinne der Gleichung: $C_{10}H_{12}O_8 + H_2N.OH = 3 H_2O + C_{10}H_9O_6N$ muß das in Rede stehende Derivat eine Anhydridform sein.

Eine weitere Bestätigung für die Anwesenheit einer Ketogruppe im Dilacton — und zwar in α -Stellung — erbrachte, wie auch zu erwarten war, das Verhalten bei der Oxydation. Die Versuche, die Substanz durch Oxydation zu einfacheren Stoffen abzubauen, wurden auf verschiedene Weise angestellt. Dabei stellte sich heraus, daß beim Kochen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.2 keine Veränderung eintrat. Unter den Produkten, die sich bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat bildeten, konnte mit Sicherheit nur Oxalsäure festgestellt werden.

³⁾ Hell und Urech, B. 15, 1249 [1882].

Bessere Resultate ergab die Oxydation in alkalischer Lösung bei ca. 10^0 mit Wasserstoffsuperoxyd. Die Menge des sich bei dieser Reaktion entwickelnden Kohlendioxyds, sowie die Untersuchung der hauptsächlichen Reaktionsprodukte ermöglichten es, diesen Prozeß wie folgt durch Formeln zu erläutern:



Bei der Aufspaltung (unter alkalischer Reaktion der Lösung) gibt das Dilacton Salze der Tetramethylol-parabrenztraubensäure (I), welche durch Wasserstoffsuperoxyd, wie α -Ketonsäuren überhaupt⁴⁾, unter Ausscheidung von 1 Mol. Kohlendioxyd zu Salzen der Säure II oxydiert werden. Beim Freimachen aus ihren Salzen geht diese Säure in die Lactonsäure III über, wobei sie, anscheinend auf Kosten des tertiären Hydroxyls, auch das zweite Molekül Wasser verliert. Bei dieser Reaktion muß sich auf 1 Molekül Dilacton 1 Molekül Kohlendioxyd entwickeln; da aber in Wirklichkeit die Menge des sich abspaltenden Kohlendioxyds etwas größer ist, so muß man schließen, daß die Oxydation zum Teil noch etwas weiter geht.

Unter den Oxydationsprodukten war keine Oxalsäure nachzuweisen; es ließ sich aber ein Na-Salz isolieren, aus welchem dann das Silbersalz dargestellt wurde. Ihrer Zusammensetzung nach entsprechen diese Salze einer Dioxy-buttersäure; wegen den geringen Quantitäten an Material konnte ich jedoch auf experimentellem Wege nicht feststellen, mit welchem Isomeren wir es hier zu tun haben. Vermutlich handelt es sich jedoch um eine bis jetzt noch nicht beschriebene β, β' -Dioxy-*i*-buttersäure (V)⁵⁾, deren Bildung aus dem ursprünglichen Dilacton dann durch eine vorübergehende Aldol-Depolymerisation der Tetramethylol-parabrenztraubensäure (I) erklärt werden könnte. Die sich dabei bildenden zwei Moleküle Dimethylol-brenztraubensäure (IV) müßten dann als α -Oxo-säure zur β, β' -Dioxy-*i*-buttersäure (Dimethylol-essigsäure, V) oxydiert werden. Die alkalische Reaktion der Lösung während der Oxydation dürfte auf die angenommene

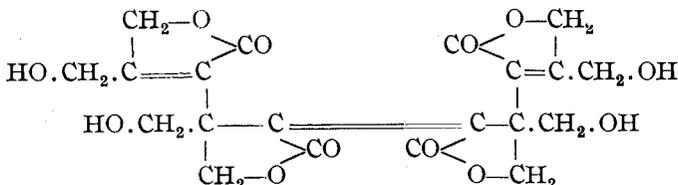
⁴⁾ Holleman, R. 23, 170 [1904].

⁵⁾ Ich habe bereits einige Versuche unternommen, diese Säure auf synthetischem Wege zu gewinnen.

Aldol-Depolymerisation sehr günstig wirken, da Wolff⁶⁾ z. B. beobachtet hat, daß in einer Lösung, die geringe Mengen Lauge enthält, die Salze der Parabrenztraubensäure zum Teil in Salze der Brenztraubensäure übergehen:



Die Reduktion des Dilactons, welche unternommen wurde, um die α -Oxogruppe in die sekundäre Alkoholgruppe überzuführen, ergab nicht das erwartete Resultat. Die Reaktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr als Katalysator führte zu zwei Produkten, die sich durch ihre Schmelzpunkte von einander unterscheiden, aber der Zusammensetzung ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$) nach gleich sind. Mit Zinn + Salzsäure wurde jedoch nur eines dieser Isomeren erhalten. Die Bildung dieser Produkte bei der Reduktion des Dilactons kann durch die Gleichung: $2 \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8 + 2 \text{H}_2 = \text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{12} + 4 \text{H}_2\text{O}$ dargestellt werden, d. h. außer der bei dem Dilacton gewohnten Abspaltung von 1 Mol. Wasser wird noch ein Sauerstoff-Atom eliminiert, scheinbar unter Verkuppelung von zwei Molekülen. Eine ähnliche Erscheinung ist von H. Klinger und C. Lannes⁷⁾ bei der Reduktion des Fluorenketons, sowie von G. Gurgenjanz und St. v. Kostanecki⁸⁾ bei der Reduktion von Xanthon und dessen Homologen beobachtet worden. Die Molekulargewichtsbestimmung, die ebullioskopisch in Äthylalkohol ausgeführt wurde, bestätigte die Richtigkeit der obigen Annahme; das Reduktionsprodukt dürfte dementsprechend die folgende Struktur besitzen:



Zwei Verbindungen von dieser Zusammensetzung und Struktur können sich dann durch *cis-trans*-Isomerie von einander unterscheiden.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Kondensationsprodukte.

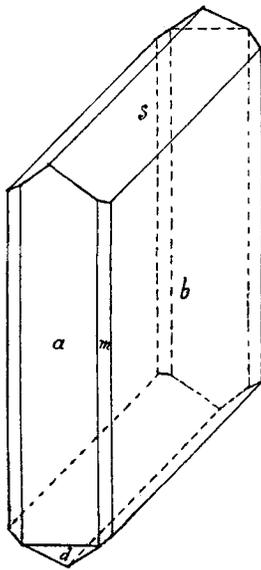
Die Kondensation von Brenztraubensäure mit Paraformaldehyd wurde in derselben Art, wie sie von O. Kaltwasser beschrieben ist⁹⁾, durchgeführt, jedoch mit dem wesentlichen Unterschied, daß nur $\frac{1}{10}$ der von ihm angegebenen Schwefelsäure-Menge angewandt wurde. Der beim Ausgießen in Wasser erhaltene Niederschlag wurde abgesaugt, unter Erwärmen in Wasser gelöst und heiß filtriert. Beim Stehenlassen bei ca. 40–50° fiel dann ein Niederschlag aus, der hauptsächlich aus dem Dilacton bestand, das rasch abgesaugt wurde. Beim weiteren Stehenlassen fiel dann nochmals ein Niederschlag aus, der jedoch, soweit sich dies auf Grund der Intensität der Färbung mit Eisenchlorid beurteilen ließ, mehr Säure enthielt, als das

⁶⁾ Wolff, A. 305, 159.

⁷⁾ B. 29, 2154 [1896].

⁸⁾ B. 28, 2310 [1895].

⁹⁾ B. 29, 2273 [1896].



ursprüngliche Rohprodukt. Durch vielmalige Wiederholung dieses Verfahrens gelang es schließlich, eine Fraktion zu isolieren, die mit Eisenchlorid keine Färbung gab, also aus dem Lacton bestand, und eine andere Fraktion, die sich mit dem genannten Reagens intensiv färbte, d. h. die Säure war.

Untersuchung des Dilactons $C_{10}H_{12}O_8$.

Aus Wasser schied sich das Dilacton in prächtiger, großen, farblosen, durchsichtigen Krystallen ab.

Die kristallographische Untersuchung, die von Hrn. E. E. Flint im Mineralogischen Institut der Universität Moskau freundlichst übernommen wurde, ergab, daß das Dilacton die Symmetrie der Klasse L^2PC des monoklinen Systems zeigt. Die farblosen Krystalle sind meistens tafelförmig oder säulenförmig ausgebildet, wobei die erstere Form bedeutend häufiger vorzukommen scheint. Die gewöhnliche Kombination ist durch nebenstehende Figur erläutert; die Resultate der Messung von 12 Krystallen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Bezeichnung	Symbole	λ							
		gemessen			berechnet		Mittlere Genauigkeit der Messung	k	n
		Max.	Min.	Mittel	Winkel	Δ			
a'	(100)	—	—	$0^0 00'$	—	—	—	—	—
b'	(010)	—	—	$90^0 00'$	—	—	—	—	—
m	(110)	$42^0 02'$	$41^0 21'$	$41^0 38'$	gr.	—	$0^0 7'$	12	41
d	(201)	—	—	$0^0 00'$	—	—	—	—	—
s	(011)	$118^0 16'$	$117^0 21'$	$117^0 40'$	gr.	—	$0^0 3'$	12	24
k	(111)	$58^0 56'$	$58^0 40'$	$58^0 46'$	$59^0 01'$	$0^0 15'$	$0^0 15'$	4	4

ρ									
gemessen			berechnet		Mittlere Genauigkeit der Messungen	k	n	Symbole	Bezeichnung
Max.	Min.	Mittel	Winkel	Δ					
—	—	$90^0 00'$	—	—	—	—	—	(100)	a'
—	—	$90^0 00'$	—	—	—	—	—	(010)	b'
—	—	$90^0 00'$	—	—	—	—	—	(110)	m
$48^0 33'$	$48^0 14'$	$48^0 22'$	$47^0 55'$	$0^0 27'$	$0^0 5'$	10	10	(201)	d
$36^0 3'$	$35^0 40'$	$35^0 55'$	gr.	—	$0^0 3'$	12	24	(011)	s
$37^0 13'$	$36^0 51'$	$37^0 00'$	$36^0 48'$	$0^0 12'$	$0^0 15'$	4	4	(111)	k

Bei orthoaxialer Aufstellung, wobei wir L^2 als y-Achse bezeichnen, die Richtung der Kanten der Hauptzone a m b... als Z-Achse und die Richtung der Kanten der Zone b s s' b'... zur X-Achse wählen, erhalten die Formen folgende Indices: a—{100};

b—{010}; m—{110}; s—{011}; d—{201}. Wenn k als Einheitsfläche {111} angenommen wird, ergibt sich die Ratio der Achsen-Einheiten wie folgt:

$$a:b:c = 0.9213:1:0.6446; \beta = 109^\circ \text{ (graphisch berechnet).}$$

Die Flächen von {010} zeigen deutliche Streifung parallel der Kante [001]. Vicina-loide sind an den Flächen der Hauptzone sehr stark ausgeprägt, was die ungemein großen Schwankungen in den Werten von λ und ν zur Folge hat.

Rasch erhitzt, schmilzt das Dilacton bei $140-144^\circ$; beim langsamen Erwärmen schmilzt es teilweise schon bei 90° unter Verlust von Wasser. Auch im Trockenschrank bei $100-110^\circ$ verliert das Dilacton an Gewicht und wird zu einer dicken Flüssigkeit, die beim Erkalten eine glasartige, gelbbraune Masse ergibt, welche beim Anfeuchten mit Wasser wieder die krystallinische Form des ursprünglichen Dilactons annimmt. Eine langsame Gewichtsverringerng läßt sich ferner im Vakuum-Exsiccator über Phosphor-pentoxyd beobachten, wobei die Krystalle hellgelb werden, mit einander verkleben und sich in eine feste Masse verwandeln.

Das Dilacton löst sich in Wasser, Aceton, Pyridin, Methyl- und Äthylalkohol, weniger in Eisessig und sehr wenig in Äther, Benzol und Chloroform.

Löslichkeit des Dilactons in Wasser.

t	0°	25°	50°	75°	100°
	2.5	5.2	18.4	87.0	176.0.

Die Lösungen reagieren vollkommen neutral. Mit Eisenchlorid zeigt sich weder in wäßriger, noch in alkohol. Lösung eine Färbung. In wäßriger Lösung entfärbt das Dilacton nach Zusatz von Soda Kaliumpermanganat schnell; in Eisessig gelöst oder in Chloroform suspendiert, entfärbt es Brom nicht. Ammoniakalische Silbernitrat-Lösung wird erst nach 2—3 Min. langem Kochen unter Abscheidung eines Silber spiegels reduziert. Wie empfindlich die Substanz ist, ersieht man daraus, daß nach nur einige Minuten langem Kochen mit 10-proz. wäßriger Kalilauge schon die Abspaltung von Formaldehyd beobachtet werden kann. Dieselbe Unbeständigkeit der substituierten α -Oxo- γ -butyrolactone beim Erwärmen mit wäßriger Alkalilösung, wobei eine Zersetzung der Substanzen in die Komponenten, aus denen das Lacton erhalten wurde, stattfand, ist auch schon von W. Wislicenus bei dem Kondensationsprodukt des Benzaldehyds mit Oxalessigester¹⁰⁾ und von E. Erlenmeyer jun. und N. Knight¹¹⁾ bei dem β -Phenyl- γ -benzyl- α -oxo- γ -butyrolacton beobachtet worden.

Da kein scharfer Schmelzpunkt zu erreichen war, diente als Reinheits-Kriterium die Konstanz der analytischen Werte einer Probe vor und nach der Krystallisation aus Wasser.

0.1602 g Sbst.: 0.2706 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.1526 g Sbst.: 0.2573 g CO₂, 0.0650 g H₂O.

C₈H₆O₄. Ber. C 46.14, H 4.65. Gef. C 46.07, 45.99, H 4.75, 4.76.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung im Beckmannschen Apparat.

0.1690 g Sbst. in 13.8 g Essigsäure: $\Delta = 0.358^\circ$, Mol.-Gew. 133. — 0.1105 g Sbst. in 14.6 g Essigsäure: $\Delta = 0.223^\circ$, Mol.-Gew. 132. — 0.1105 g Sbst. in 21.8 g Essigsäure: $\Delta = 0.154^\circ$, Mol.-Gew. 128. — C₈H₆O₄. Ber. Mol.-Gew. 130.

¹⁰⁾ B. 26, 2144 [1893].

¹¹⁾ B. 27, 2222 [1894].

Das ebullioskopische Verfahren, ebenfalls im Apparat von Beckmann¹²⁾ ausgeführt, ergab dagegen doppelt so hohe Zahlen:

0.5277 g Sbst. in 17.2 g Aceton: $\Delta = 0.215^{\circ}$, Mol.-Gew. 258. — 0.7549 g Sbst. in 17.2 g Aceton: $\Delta = 0.295^{\circ}$, Mol.-Gew. 269. — 1.0500 g Sbst. in 17.2 g Aceton: $\Delta = 0.415^{\circ}$, Mol.-Gew. 266. — $C_{10}H_{12}O_8$, Ber. Mol.-Gew. 260.

Beim Titrieren der wäßrigen Lösung des Dilactons bei Zimmer-Temperatur (Phenolphthalein) tritt die rosa Färbung schon nach Zusatz weniger Tropfen $n/_{10}$ -NaOH auf. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit einem Überschuß an $n/_{10}$ -NaOH und Zurücktitrieren des Alkali-Überschusses (Phenolphthalein) verbrauchten 0.2199 g Sbst. 16.5 ccm $n/_{10}$ -NaOH, während sich für ein Dilacton $C_{10}H_{12}O_8$ 16.8 ccm berechnen.

Darstellung der Salze.

Das Na-Salz läßt sich nicht krystallinisch erhalten; wenn man die gewogene Menge Dilacton in eine wäßrige Alkalilösung bringt, welche die äquivalente Quantität Alkali enthält, so geht unter Verschwinden der alkalischen Reaktion allmählich das ganze Dilacton in Lösung. Das Na-Salz läßt sich aber aus einer solchen Lösung durch Verdampfen im Exsiccator oder Fällen mit Alkohol nur als glasartige, durchsichtige Masse gewinnen.

Wenn man eine warme Lösung des Dilactons in Äthylalkohol mit der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge vermischt, so scheiden sich an den Gefäßwänden und am Boden bald dicke Tropfen ab, die das K-Salz zu sein scheinen und nach völligem Verdampfen des Alkohols eine amorphe, leicht in Wasser lösliche Masse darstellen. Wenn man aber statt Äthylalkohol Methylalkohol nimmt, so beginnt einige Minuten nach dem Vermischen der warmen Lösungen die Ausscheidung eines weißen, nicht völlig krystallinischen Niederschlags. Nach 24 Stdn. wurde der Niederschlag abgesaugt (die Flüssigkeit gab nur eine schwache alkalische Reaktion), mit absol. Methylalkohol ausgewaschen und in den Exsiccator über Schwefelsäure gebracht. Beim Auswaschen mußte darauf Acht gegeben werden, daß der Niederschlag im Trichter dauernd mit einer Alkohol-Schicht überdeckt blieb, da er sonst Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt und sehr bald zerfließt; auch auf einem Uhrglas zerfließt er an der Luft in 15—20 Min. vollständig. Das Salz löst sich in Wasser mit neutraler Reaktion und enthält 2 Mol. Krystall-Methylalkohol.

0.2539 g Salz (über P_2O_5 getrocknet): 0.1018 g K_2SO_4 . — 0.2937 g Salz: 0.1139 g K_2SO_4 .

$C_{10}H_{14}O_8K_2 + 2 CH_4O$. Ber. K 17.93. Gef. K 17.99, 17.40.

Das Silbersalz scheidet sich in Form eines weißen, käsigen Niederschlags aus, wenn man zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Na-Salzes eine ebensolche Lösung von Silbernitrat hinzufügt. Dieses Salz ist wenig beständig und färbt sich bald dunkel; es löst sich leicht in Wasser, zersetzt sich aber vollständig beim Erwärmen mit Wasser. Ich erhielt es als weißes, amorphes Pulver, nachdem ich es rasch abgesaugt, mit sehr geringen Mengen von kaltem Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen, in den Exsiccator gebracht und vor Licht geschützt hatte.

0.2695 g Salz: 0.1144 g Ag. — 0.2318 g Salz: 0.0980 g Ag.

$C_{10}H_{14}O_{10}Ag_2$. Ber. Ag 42.33. Gef. Ag 42.45, 42.28.

Wenn man das Absaugen oder Auswaschen zu langsam ausführt und das Salz länger als 15—20 Min. mit der wäßrigen Flüssigkeit in Berührung läßt, so gerinnt der ursprünglich weiße, käsige Niederschlag zu einer klebrigen, schmierigen Masse, die im Verlauf von $\frac{1}{2}$ Stde. erhärtet; der Silber-Gehalt ist dabei größer geworden, erweist sich aber nicht als konstant.

Das amorphe Bleisalz ist schwer löslich in Wasser. Das Ba-Salz löst sich dagegen sehr leicht in Wasser, wird aber von Alkohol ausgeflockt. In beiden Salzen wurde bei der Analyse ein nicht konstanter, etwas erhöhter Metall-Gehalt gefunden.

¹²⁾ Versuche, das Molekulargewicht ebullioskopisch in Äthylalkohol zu bestimmen, mißlangen, da die Werte sehr schwankten.

Diacetylderivat $C_{14}H_{14}O_9$.

Von den ausprobierten Acetylierungs-Methoden hat sich die folgende als beste erwiesen: Die Substanz wurde im Kölbchen mit der 4-fachen Menge Essigsäure-anhydrid übergossen, dann wurden 2–3 Tropfen konz. Schwefelsäure ($d = 1.84$) hinzugefügt und das Gemisch 1 Stde. am Rückflußkühler im kochenden Wasserbade erwärmt; das Dilacton löste sich hierbei vollständig. Im Exsiccator schied das Produkt nach einigen Tagen einen undeutlich krystallinischen Niederschlag ab. Aus Äthylalkohol umkrystallisiert, stellt das Acetat feine, glänzende Nadeln dar, die bei 193° schmelzen, in Wasser und Äther unlöslich sind, sich aber beim Erwärmen in Alkohol, Benzol, Essigsäure und Chloroform lösen. Die Substanz reagiert neutral und gibt die qualitative Reaktion auf Acetylgruppen (Bildung von Essigsäure-äthylester).

0.2013 g Subst.: 0.3824 g CO_2 , 0.0766 g H_2O . — 0.1697 g Subst.: 0.3196 g CO_2 , 0.0654 g H_2O . — 0.1157 g Subst. in 19.7 g Eisessig: $\Delta = 0.075^{\circ}$ (kryoskop.).

$C_{14}H_{14}O_9$. Ber. C 51.53, H 4.29, Mol.-Gew. 316.

Gef. „ 51.81, 51.36, „ 4.25, 4.31, „ 305.

Darstellung des Chlorids $C_{10}H_{11}O_7Cl$.

Das fein zerriebene Dilacton wird in einem Kölbchen mit der 20-fachen Gewichtsmenge Chloroform übergossen und dann unter starkem Schütteln mit einem Chlorstrom behandelt, wobei Selbsterwärmung (auf $30-35^{\circ}$) und Chlorwasserstoff-Entwicklung eintritt. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. erstarrte das Gemisch zu einem dicken Brei. Der voluminöse Niederschlag wurde sogleich abgesaugt. Aus 5 g Dilacton wurden auf diesem Wege 4.0 g rohes Chlorid gewonnen; die Mutterlauge hinterließ nach dem Verdampfen des Chloroforms ungefähr 1 g eines Sirups, der nicht krystallisierte und eine deutliche Haloidreaktion gab. Aus einer Mischung von Äthyl- und Petroläther umkrystallisiert, bildet das Chlorid feine, nadelförmige Krystalle, die bei $226-227^{\circ}$ schmelzen, sich leicht in Äthylalkohol und Äther lösen, aber in Chloroform weniger und in Wasser, Benzol und Petroläther gar nicht löslich sind. Beim Erwärmen mit Wasser geht das Chlorid in Lösung; diese Lösung reagiert infolge Abspaltung von Chlorwasserstoff sauer, und nach dem Konzentrieren auf dem Wasserbade scheiden sich dann beim Stehenlassen Krystalle aus, die kein Chlor enthalten und, soweit man dies nach der Form der Krystalle beurteilen kann, mit dem ursprünglichen Dilacton identisch sind.

0.1524 g Subst.: 0.0808 g AgCl. — 0.1824 g Subst.: 0.0949 g AgCl (nach Carius). — 0.0878 g Subst. in 17.9 g Eisessig: $\Delta = 0.069^{\circ}$. — 0.0950 g Subst. in 20.3 g Eisessig: $\Delta = 0.066^{\circ}$.

$C_{10}H_{11}O_7Cl$. Ber. Cl 12.76, Mol.-Gew. 278. Gef. Cl 13.11, 12.88, Mol.-Gew. 277, 276.

Einwirkung von Na-Äthylat auf das Dilacton.

Zu 2.6 g in absol. Äthylalkohol (1 : 25) gelösten Dilactons wurde unter Umrühren eine Lösung von 0.69 g Natrium in absol. Alkohol hinzugefügt. Hierbei wird die Flüssigkeit sogleich trübe, und bald bildet sich ein reichlicher, weißer, lockerer Niederschlag, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit absol. Äthylalkohol im Vakuum-Exsiccator getrocknet wird. Die Ausbeute, auf Dialkoholat berechnet, ist quantitativ. Die Substanz ist außerordentlich hygroskopisch und zerfließt sehr bald an der Luft; sie löst sich nicht in Äthylalkohol, die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch.

0.3264 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.1520 g Na₂SO₄. — 0.3214 g Sbst.: 0.1482 g Na₂SO₄.

C₁₀H₁₀O₈Na₂. Ber. Na 15.13. Gef. Na 15.08, 14.93.

Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf das Dilacton.

Wenn man zu einer wäßrigen Lösung von Dilacton eine ebenfalls wäßrige Lösung von essigsauerm Phenyl-hydrazin tropfenweise hinzugibt (3 Mol. Phenyl-hydrazin auf 1 Mol. Dilacton), so scheidet sich schon nach einigen Minuten ein voluminöser, amorpher, weißlicher Niederschlag ab, der allmählich gelb wird. Dieser Niederschlag wurde am nächsten Tage abgesaugt, erst mit verd. Essigsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und schließlich über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Das Rohprodukt schmilzt bei 108—110° unt. Zers.; es löst sich leicht in Äthylalkohol, aber nicht in Wasser. Die alkoholische Lösung wird beim Erwärmen sehr bald braun und scheidet dann harzige Tropfen aus. Um den amorphen Niederschlag zu reinigen, wurde in kaltem Äthylalkohol gelöst, filtriert und mit Wasser versetzt; hierbei fiel ein gelber, flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt, nochmals in Äthylalkohol gelöst und mit Wasser wieder gefällt wurde usw., bis die Schmelztemperatur (116—118° unt. Zers.) sich nicht mehr änderte.

0.1524 g Sbst.: 0.3510 g CO₂, 0.0716 g H₂O. — 0.1508 g Sbst.: 0.3453 g CO₂, 0.0708 g H₂O. — 0.1484 g Sbst.: 16.0 ccm N (10°, 745 mm).

C₂₂H₂₄O₆N₄. Ber. C 59.97, H 5.49, N 12.73. Gef. C 62.82, 62.47, H 5.26, 5.22, N 12.59.

Die Ergebnisse der Analyse sind unbefriedigend; auch C. Mannich und M. Baurth erwähnen in ihrer Arbeit über das Lacton der β-Methylol-γ-dimethylamino-α-oxobuttersäure¹³⁾, also über ein ähnliches Derivat des α-Oxo-γ-butyrolactons, daß es wegen der starken Empfindlichkeit der Substanz nicht möglich war, die Anwesenheit der Keto-Gruppe experimentell zu bestätigen.

Einwirkung von Hydroxylamin auf das Dilacton.

Zur Lösung von 2.6 g Dilacton ($\frac{1}{100}$ Mol.) in Wasser wurde eine wäßrige Lösung von 1.4 g salzsaurem Hydroxylamin ($\frac{2}{100}$ Mol.) zugegossen; die klare Lösung wurde 3 Stdn. im Wasserbade auf 70° erwärmt und der entstandene krystallinische Niederschlag abgesaugt. Er wog 2.2 g und schmolz bei 192—194° unt. Zers. Aus Wasser umkrystallisiert¹⁴⁾, stellte die Verbindung ein sandiges, weißes Pulver dar, welches bei 198—200° unt. Zers. schmolz.

0.1788 g Sbst.: 0.3263 g CO₂, 0.0640 g H₂O. — 0.2670 g Sbst.: 13.6 ccm N (12°, 743 mm). — 0.1783 g Sbst.: 9.2 ccm N (24°, 748 mm).

C₁₀H₉O₆N. Ber. C 50.21, H 3.78, N 5.85. Gef. C 49.78, H 4.00, N 5.85, 5.65.

Oxydation des Dilactons mit Wasserstoffsperoxyd.

13 g Dilacton wurden bei Zimmer-Temperatur in 200 ccm 6-proz. wäßriger Natronlauge gelöst und im Verlaufe von 1 Stde. aus der Bürette 113 ccm 3-proz. Wasserstoffsperoxyd hinzugefügt. Einer dabei eintretenden Erwärmung wurde durch Versenken des Kolbens in kaltes Wasser vorgebeugt. Dann wurde ein CO₂-Strom durchgeleitet, um das freie Ätznatron in das Carbonat zu verwandeln; die farblose, durchsichtige Flüssigkeit wurde im

¹³⁾ B. 57, 1108 [1924].

¹⁴⁾ Beim längeren Kochen der wäßrigen Lösung tritt, scheinbar in Folge von Zersetzung, eine gelbe Färbung auf.

Vakuum bis auf 40–50 ccm eingengt, filtriert und mit Schwefelsäure angesäuert. Nach einigen Tagen schied sich ein krystallinischer Niederschlag (3.2 g) aus, der nach dem Absaugen durch Krystallisation aus heißem Wasser gereinigt wurde. Das Produkt bildete hiernach sechseckige, farblose Platten, die sich in Wasser, Alkohol und Äther lösten und bei 112–113° schmolzen. Die wäßrige Lösung reagierte sauer.

0.1301 g Sbst.: 0.2213 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.2121 g Sbst.: 0.3599 g CO₂, 0.1040 g H₂O.

C₉H₁₂O₇. Ber. C 46.55, H 5.17. Gef. C 46.39, 46.28, H 5.17, 5.45.

Das Ergebnis der Titration spricht dafür, daß wir es mit einer Lactonsäure zu tun haben: 0.2930 g Sbst., in Wasser gelöst, verbrauchten bei Zimmer-Temperatur bis zur Färbung (Phenol-phthalein) 12.9 ccm n/10-NaOH; beim Kochen derselben Menge mit einem Überschuß an n/10-NaOH und beim Zurücktitrieren wurden 27.5 ccm n/10-NaOH verbraucht; für die einbasische Säure C₉H₁₂O₇, berechnen sich 12.6 ccm und für die Lactonsäure 25.3 ccm n/10-NaOH.

Nach dem Absaugen der Lactonsäure-Krystalle wurde die Flüssigkeit mit Soda neutralisiert und im Vakuum bis zur Trockne verdampft, der Rückstand wurde wiederholt mit heißem 80-proz. Äthylalkohol extrahiert. Neben einer amorphen Substanz schieden sich beim Stehenlassen des Alkohol-Extrakts an den Wänden des Gefäßes prismatische Krystalle aus, die mit einem Spatel vorsichtig gesammelt wurden. Da das Extrahieren zu viel Zeit in Anspruch nimmt, begnügte ich mich damit, 1 g dieser Krystalle zu sammeln, die ein Na-Salz waren, das ohne weitere Reinigung analysiert wurde.

0.4185 g Sbst. verloren beim Stehen im Vakuum-Exsiccator über H₂SO₄ 0.0678 g. und gaben 0.1743 g Na₂SO₄.

C₄H₇O₄Na + 1 1/2 H₂O. Ber. H₂O 15.98, Na 13.61. Gef. H₂O 16.20, Na 13.49.

Durch Umsetzen mit Silbernitrat in wäßriger Lösung gewann ich das Silbersalz in Form eines weißen, käsigen Niederschlages. Es wurde rasch abgesaugt, mit einer geringen Menge Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und im Exsiccator über H₂SO₄ getrocknet.

0.0932 g Sbst.: 0.0447 g Ag. — 0.1159 g Sbst.: 0.0554 g Ag.

C₄H₇O₄Ag. Ber. Ag 47.72. Gef. Ag 47.96, 47.80.

Der Zusammensetzung nach liegen hier die Salze einer Dioxy-buttersäure vor. Die nach Zersetzung des Silbersalzes durch Schwefelwasserstoff erhaltene freie Säure war ein bräunlicher Sirup, der sich in Alkohol und Wasser löste. Wegen ihrer geringen Menge konnte die Verbindung nicht näher untersucht werden.

Reduktion des Dilactons mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinmohr.

Das Dilacton wurde bei Zimmer-Temperatur in einer genügenden Menge Wasser gelöst und die Lösung in einen mit einer Rührvorrichtung versehenen Kolben gebracht. Nach dem Eintragen des nach Loew¹⁵⁾ dargestellten Platinmohrs wurde zum Verdrängen der Luft Wasserstoff durch den Kolben geleitet und das Gefäß dann mit dem Wasserstoff-Gasometer in Verbindung gebracht. Nach dem Anlassen des Rührers ging die Aufnahme von Wasserstoff zunächst rasch vor sich, und schon nach 1/2 Stde. trübte sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung von überaus feinen Krystallen des Reduktionsproduktes. Bald aber erlahmte die Aufnahme von Wasserstoff und ließ sich

¹⁵⁾ B. 23, 289 [1890].

auch durch Eintragen neuer Katalysator-Mengen nicht wieder in Gang bringen. Der Kolben wurde nunmehr vom Gasometer getrennt und durch Versenken in heißes Wasser erwärmt, bis sich der Niederschlag gelöst hatte. Die heiße Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert. Beim Abkühlen schieden sich nadelförmige Krystalle aus. Ihr Gewicht betrug ungefähr $\frac{1}{3}$ des verwendeten Dilactons. Nachdem die Krystalle abgesaugt waren, wurde das Filtrat erst im Wasserbade eingeeengt, dann im Exsiccator verdampft; hierbei hinterblieb ein dicker, gelblicher Sirup, der sich nicht krystallisieren ließ, schwach sauer reagierte und nicht näher untersucht wurde.

Beim weiteren Umlösen aus Wasser erwiesen sich die Krystalle (lange Nadeln und kurze Prismen) als nicht ganz gleichartig. Da die nadelförmigen Krystalle sich beim Erwärmen leichter in Wasser lösten als die prismatischen, so konnte man die beiden Formen voneinander trennen. Die nadelförmigen Krystalle schmolzen bei $219-220^{\circ}$ und reagierten neutral; sie waren fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Essigsäure (etwas besser löslich beim Erwärmen) und ganz unlöslich in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln. In Eisessig gelöst, entfärbten sie Brom rasch.

0.1597 g Sbst.: 0.3094 g CO_2 , 0.0652 g H_2O . — 0.2058 g Sbst.: 0.3988 g CO_2 , 0.0833 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$. Ber. C 53.08, H 4.46. Gef. C 52.84, 52.85, H 4.57, 4.53.

Die prismatischen Krystalle schmolzen bei $234-235^{\circ}$; sie reagierten neutral und lösten sich schwerer in Wasser und Alkohol als die Nadeln; zum Unterschied von diesen lösten sie sich nicht in heißem Alkohol.

0.1727 g Sbst.: 0.3362 g CO_2 , 0.0715 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$. Ber. C 53.08, H 4.46. Gef. C 53.09, H 4.63.

Die Reduktion des Dilactons mit Zinn und Salzsäure, die analog wie von C. Mannich und M. Bauroth¹⁶⁾ beschrieben ausgeführt wurde, führte in unserem Falle mit etwas besserem Erfolge zu einem einheitlichen Produkt, das seiner Schmelztemperatur ($219-220^{\circ}$), der nadelförmigen Art der Krystalle und der Analyse nach mit dem zuerst beschriebenen Stoffe identisch ist:

0.1812 g Sbst.: 0.3516 g CO_2 , 0.0740 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$. Ber. C 53.08, H 4.46. Gef. C 52.92, H 4.54.

Die Molekulargewichts-Bestimmung (ebullioskopisch in Äthylalkohol) wurde mit einer Probe vorgenommen, welche durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure dargestellt war: große Nadeln, Schmp. $219-220^{\circ}$.

0.2081 g Sbst. in 15.1 g Äthylalkohol: $\Delta = 0.033^{\circ}$, Mol.-Gew. 479. — 0.1378 g Sbst. in 17.3 g Äthylalkohol: $\Delta = 0.025^{\circ}$, Mol.-Gew. 366. — 0.1942 g Sbst. in 17.4 g Äthylalkohol: $\Delta = 0.029^{\circ}$, Mol.-Gew. 443. — $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$. Ber. Mol.-Gew. 452.

Die geringe Löslichkeit und das hohe Molekulargewicht bedingten die nur kleinen Temperatur-Unterschiede.

Meinem hochverehrten Lehrer, Prof. Dr. N. J. Demjanow, spreche ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank für die Überlassung des Themas, sowie für seine Ratschläge im Laufe der Arbeit aus.

¹⁶⁾ B. 57, 1108 [1924].