

Zur Kenntnis des Laktons der 2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diol-1-Säure und des Laktons der 2-Methylamino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure

von

Moritz Kohn.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1909.)

Bei der Darstellung des Laktons der 2-Dimethylamino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure aus Diacetonalkohol, Cyankalium und salzsaurem Dimethylamin hatte ich Gelegenheit zu beobachten,¹ daß das Aminolakton mit einer neutralen Substanz $C_7H_{12}O_3$ verunreinigt war, welche als das Lakton der 2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diol-1-Säure erkannt wurde. Die Entstehung dieses Oxylaktons mußte in der Weise erklärt werden, daß der Diacetonalkohol zum Teil in sein Cyanhydrin übergeführt wurde, welches bei der Verseifung das Oxylakton liefern mußte.

Dasselbe Oxylakton war schon früher² auch auf einem anderen Wege, jedoch ebenfalls nur in geringer Menge erhalten worden. Es war naheliegend, zum Zwecke der Beschaffung größerer Mengen dieser interessanten Substanz den Diacetonalkohol der Cyanhydrinreaktion zu unterwerfen und das Oxynitril zu verseifen. Indessen steht der Ausführung der Cyan-

¹ Monatshefte 1908, 516.

² Monatshefte 1907, 1004 und 1005.

hydrinreaktion in der ursprünglichen Form, die in der Zufügung von rauchender Salzsäure zu dem mit Cyankalium versetzten Keton, beziehungsweise der ätherischen Lösung des Ketons besteht, die Schwierigkeit entgegen, daß der Diacetonalkohol durch Säuren ungemein leicht angreifbar ist. In recht befriedigender Ausbeute läßt sich jedoch das Oxylakton aus dem Diacetonalkohol nach dem von Pape¹ angegebenen Bisulfitverfahren gewinnen, das, wie Bucherer² gezeigt hat, auch zur Bereitung von Ketoncyanhydrinen anwendbar ist.

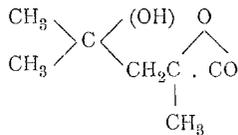
Man versetzt Diacetonalkohol mit einem Mol käuflicher Sulfitlauge, deren Gehalt an schwefeliger Säure jodometrisch ermittelt ist, und schüttelt bis zur völligen Lösung. Man kühlt die Lösung der Bisulfitverbindung ab und läßt sodann eine konzentrierte frisch bereitete Cyankaliumlösung langsam einfließen. Das Diacetonalkoholcyanhydrin scheidet sich als dickliches Öl ab. Man hebt dasselbe ab und erhitzt es mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure in einer gut verschlossenen Stöpselflasche allmählich im Wasserbade, dessen Temperatur schließlich bis zum lebhaften Sieden gesteigert wird. Nach ungefähr einer Stunde hat sich Chlorammon in reichlicher Menge abgeschieden.

Man läßt die braunrote Lösung erkalten, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser und übersättigt die Mischung mit einer konzentrierten Pottaschelösung, die man in kleinen Anteilen hinzufügt. Man extrahiert das Oxylakton durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther. Nach dem Verjagen des Äthers geht unter einem Drucke von 10 *mm* das Oxylakton konstant von 110 bis 112° über. Das farblose Destillat erstarrt völlig zu einem Krystallkuchen. Aus 60 g Diacetonalkohol wurden 25 g des destillierten Oxylaktone erhalten. Für die Analyse wurde die Substanz noch in der Weise gereinigt, daß sie in Benzol gelöst und durch Zusatz von wenig Ligroin ausgefällt wurde.

¹ Chemiker-Zeitung, 1896; 90.

² Berl. Ber., 39, 1224.

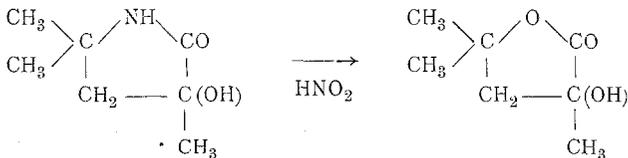
betrachtet werden könne. In seiner schönen, leider jedoch unvollständig gebliebenen Untersuchung hat Weil¹ Argumente beigebracht, welche dieser zweiten übrigens a priori wahrscheinlicheren Auffassung zur Stütze dienen. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Anhydrid $C_7H_{13}O_2N$ hat Heintz² eine Substanz $C_7H_{12}O_3$ isoliert, welche er als Oxytrimethylbutyllaktid



auffaßt. Meines Erachtens nach läßt sich diese Anschauung heute nicht mehr aufrechterhalten.

Man muß hingegen annehmen, daß das Heintz'sche Trimethoxybutyllaktid identisch ist mit dem im Vorangehenden beschriebenen Oxylakton $C_7H_{12}O_3$. Denn einerseits hat die Entstehung eines Dreieringees aus einem Fünfring von vornherein wenig Wahrscheinlichkeit für sich, andererseits hat auch Tafel³ nachgewiesen, daß aus dem 5-Methylpyrrolidon durch Einwirkung von salpetriger Säure Valerolakton entsteht.

Die Entstehung des Oxylaktone aus dem Oxypyrrolidon-derivat stellt demgemäß einen Analogiefall der von Tafel realisierten Reaktion dar:



Die aus dem Diacetonalkohol gewinnbaren Aminolaktone können die Darstellung von Dioxyaminosäureanhydriden er-

¹ Annalen, 232, 206 u. f.

² Annalen, 192, 356 und 357.

³ Berl. Ber. 22, 1864 und 1865.

III. 0·3576 g lieferten 0·1280 g Gold.

IV. 0·3818 g lieferten 0·1362 g Gold.

V. 0·3194 g lieferten 0·1139 g Gold.

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{11}H_{22}O_3NCl + AuCl_3$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	23·46	23·70	—	—	—	23·77
H	3·97	4·05	—	—	—	4·00
Au	—	—	35·79	35·67	35·66	35·51
