

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 Oxylaktons 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.

0·2156 g Substanz lieferten 0·4600 g CO₂ und 0·1617 g H₂O.

In 100 Teilen:

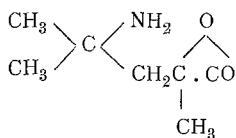
	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₁₂ O ₃
C	58·19	58·28
H	8·33	8·41

In Benzol ist das Oxylakton ungemein leicht löslich, hingegen sehr schwer löslich in Ligroin. Beim langsamen Abdunsten der benzolischen Lösung bleibt es in flachen, durchsichtigen, rhomboedrischen Tafeln von ausgezeichneter Spaltbarkeit zurück. Es schmilzt bei 66 bis 68°.

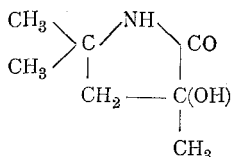
Unter Atmosphärendruck (745 mm) destilliert es unzersetzt bei 230 bis 232° (unkorrigiert); das Destillat erstarrt momentan und im Kölbchen bleibt nur ein geringer harziger Rückstand. Durch ein Versehen ist seinerzeit¹ der Siedepunkt unter Atmosphärendruck zu 248° (unkorrigiert) angegeben worden.

Die Beschreibung dieses Oxylaktons gibt die Gelegenheit zu einer, wie ich glaube, nicht überflüssigen Bemerkung.

Durch Verseifung des Diacetonamincyanhydrins hat Heintz² eine indifferente Substanz C₇H₁₃O₂N erhalten, welche er als das Laktid der Aminotrimethoxybuttersäure



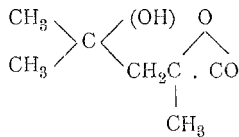
auffaßt; er gibt jedoch auch der Vermutung Raum, daß diese Substanz auch als das Laktam



¹ Monatshefte für Chemie, 1907; 1004 und 1005.

² Annalen, 189, 231 u. f. und 192, 340 u. f.

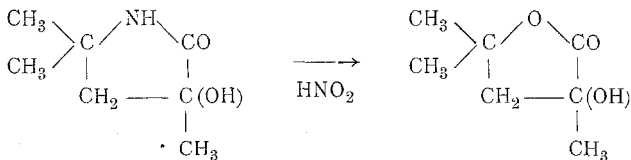
betrachtet werden könne. In seiner schönen, leider jedoch unvollständig gebliebenen Untersuchung hat Weil¹ Argumente beigebracht, welche dieser zweiten übrigens a priori wahrscheinlicheren Auffassung zur Stütze dienen. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Anhydrid $C_7H_{13}O_2N$ hat Heintz²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



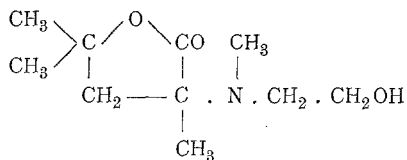
Die aus dem Diacetonalkohol gewinnbaren Aminolaktone können die Darstellung von Dioxyaminosäureanhydriden er-

¹ Annalen, 232, 206 u. f.

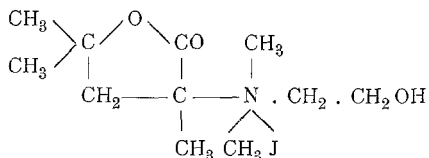
² Annalen, 192, 356 und 357.

³ Berl. Ber. 22, 1864 und 1865.

möglichen, wenn es gelingt, sie mit Äthylenoxyd zu vereinigen. Ein diesbezüglicher Versuch ist vorläufig nur mit dem Lakton der 2-Methylamino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure ausgeführt worden, da in diesem Falle der einfachste Reaktionsverlauf zu erwarten stand. Man erhält das Äthanolderivat



allerdings nur in Form eines zähen Sirups, der sich nicht zur Krystallisation bringen ließ. Indessen verbindet es sich mit Jodmethyl zu einem krystallisierten Additionsprodukt,



aus welchem das normal zusammengesetzte Golddoppelsalz des Chlormethylates erhalten wurde.

Das Aminolakton $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ wird in der vierfachen Gewichtsmenge Wasser gelöst und hierauf mit 1 Mol Äthylenoxyd bei guter Kühlung versetzt. Man läßt das Gemisch drei Stunden in Eiswasser und sodann etwa ebenso lange bei Zimmertemperatur stehen. Nach dem Abdestillieren des Wassers im Vakuum bleibt ein zäher, farbloser Sirup zurück. Derselbe löst sich leicht in Jodmethyl auf; in einigen Stunden ist die Lösung zu einem Krystallbrei erstarrt. Derselbe wird durch Absaugen vom überschüssigen Jodmethyl befreit, mit Äther nachgewaschen und in Wasser gelöst.

Die durch Schütteln mit Chlorsilber entjodete Flüssigkeit gibt auf Zusatz von Goldchloridlösung eine dichte, krystallinische Fällung, welche abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und schließlich vakuumtrocken analysiert wurde.

I. 0·4213 *g* lieferten 0·1505 *g* Wasser und 0·3625 *g* CO_2 .

II. 0·4074 *g* lieferten 0·1486 *g* Wasser und 0·3541 *g* CO_2 .

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
