

Über ein α -Oxylakton aus Phenylacetaldehyd

von

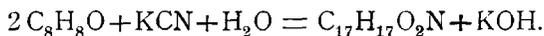
Ernst Späth.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1912.)

I. Einleitung.

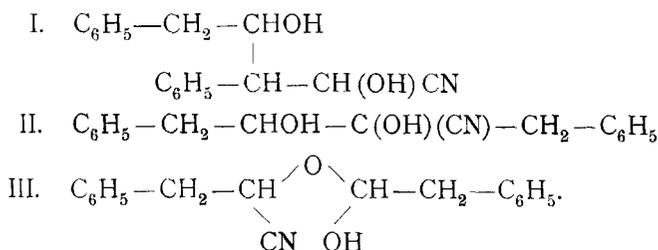
Gelegentlich von Untersuchungen über Phenylacetaldehyd versuchte ich mittels Cyankalium das Aldol desselben darzustellen. Indes verlief die Reaktion anders, als man erwarten konnte. Phenylacetaldehyd wurde durch Cyankalium nicht nur kondensiert, sondern es lagerte sich noch an das Kondensationsprodukt Blausäure an, entsprechend folgender Reaktionsgleichung:



Die Arbeit war schon völlig abgeschlossen, als mir bekannt wurde, daß Leopold Kohn¹ vor einigen Jahren dieselbe Reaktion am Isobutyraldehyd studiert und dabei das Cyanhydrin des Isobutyraldehydaldols erhalten hatte. Leopold Kohn, der früh verstorbene Forscher, hat diese Reaktion auf andere Aldehyde, doch erfolglos, anzuwenden versucht. Nachdem ich nun im Phenylacetaldehyd einen zweiten Aldehyd gefunden habe, der diese eigentümliche Kondensation zeigt, hoffe ich in einer späteren Untersuchung berichten zu können, welche Aldehydtypen sich analog verhalten.

¹ Leopold Kohn, Mon. f. Chemie, 19, 519 (1898).

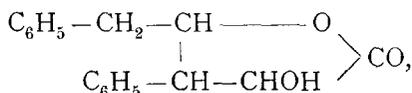
Für einen unter diesen Bedingungen aus Phenylacetaldehyd entstehenden Körper von der Formel $C_{17}H_{17}O_2N$ waren von vornherein folgende Konstitutionen möglich:



Eine Auswahl unter diesen Formeln ermöglichte die Verseifung des Nitrils. Die dadurch entstehende Säure war indes nicht existenzfähig und ging sogleich unter Wasserabspaltung in das Lakton $C_{17}H_{16}O_3$ über.

Bei Durchsicht der Literatur ergab sich, daß E. Erlenmeyer jun. und F. Reis¹ schon vor einiger Zeit ein auf anderem Wege gewonnenes Lakton derselben Zusammensetzung beschrieben hatten, das im Schmelzpunkt und in seinen sonstigen Eigenschaften mit dem vorliegenden nahezu vollständig übereinstimmte. Ein nach ihren Angaben hergestelltes Vergleichspräparat zeigte sich mit dem meinigen identisch.

Die Konstitution, die sie diesem Lakton zuschrieben, war:



entsprechend dem Cyanhydrin I, α -Oxy, β -Phenyl, γ -Benzylbutyrolakton. Obwohl diese Formel durch die Synthese, die E. Erlenmeyer jun. und F. Reis durchführten, hinreichend sichergestellt erschien, wurde sie noch im Laufe dieser Untersuchungen durch eine Reihe von Reaktionen bestätigt.

Das Lakton enthielt eine Hydroxylgruppe, die durch ein Acetyl- und ein Benzoylprodukt, sowie durch eine direkte

¹ E. Erlenmeyer jun. und F. Reis, Ann. Chem. Pharm., 333, 276 (1904).

Hydroxylbestimmung nach der Methode von Zerewitinoff¹ nachgewiesen wurde. Dadurch war ein aus der Formel III abzuleitendes Lakton unmöglich. Die Konstitution II des Nitrils erschien deshalb ausgeschlossen, weil das Lakton beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter anderem β -Phenylnaphtalin bildete und das Kaliumsalz der aus dem Lakton durch Aufspaltung entstandenen α, γ -Dioxy-, β -Phenyl-, γ -Benzylbuttersäure bei der trockenen Destillation im Vakuum α, γ -Diphenylpropen lieferte.

Indes ergab sich eine auffallende Abweichung von den Angaben von E. Erlenmeyer jun. und F. Reis. Sie erhielten durch Reduktion von α -Oxo-, β -Phenyl-, γ -Benzylbutyrolakton zwei stereoisomere Laktone mit den Schmelzpunkten 113 und 153°, von welchen das niedriger schmelzende mit dem vorliegenden identisch ist. Durch Acetylieren beider Laktone erhielten sie ein gleiches Acetylderivat, das beim Verseifen das bei 153° schmelzende Lakton lieferte, so daß dadurch eine Umwandlung des niedriger schmelzenden in das höher schmelzende Lakton vollzogen erscheint. Trotz fünf Versuchen sowohl mit dem aus dem Cyanhydrin gewonnenen als auch mit dem nach E. Erlenmeyer jun. und F. Reis dargestellten Lakton wurde immer ein bedeutend niedriger schmelzendes Acetylprodukt erhalten, das beim Verseifen das Lakton unverändert zurückgab. Eine Umwandlung, wie sie E. Erlenmeyer jun. und F. Reis angeben, konnte ich nicht beobachten.

II. Reaktionen des α, γ -Diphenyl-, β -Oxybutyraldehydcyanhydrins und des α -Oxy-, β -Phenyl-, γ -Benzylbutyrolaktons.

Durch verdünnte Mineralsäuren ist das α, γ -Diphenyl-, β -Oxybutyraldehydcyanhydrin schon in Kälteleicht unter Wasserabsplaltung und Ringschließung zum α -Oxy-, β -Phenyl-, γ -Benzylbutyrolakton verseifbar. Mittels Alkali gelingt die Überführung des Cyanhydrins in das Lakton nicht. Es scheint, daß ähnliche

¹ Th. Zerewitinoff, Ber. Deutsch. chem. Ges., 40, 2023 (1907).

Verhältnisse vorliegen, wie sie L. Kohn¹ beim Cyanhydrin des Isobutyraldols beobachtete.

Durch verdünnte Kalilauge wird das α -Oxy-, β -Phenyl-, γ -Benzylbutyrolakton leicht aufgespalten und das in verdünnter KOH schwer lösliche Kaliumsalz der β , δ -Diphenyl-, α , γ -Dioxyvaleriansäure gebildet. Dieses Salz erleidet beim Erhitzen auf 250° im Vakuum eine eigenartige Zersetzung. Die am Kalium sitzende Kette von 2 Kohlenstoffen wird abgesprengt und α , γ -Diphenylpropen gebildet. Dies war indes schon von W. Dieckmann und H. Kämmerer² beschrieben worden und ein nach Angabe dieser Autoren hergestelltes Vergleichspräparat ergab eine vollständige Gleichheit mit dem aus dem Kaliumsalz gewonnenen Produkt.

Durch Essigsäureanhydrid wurde aus dem Lakton ein Acetylprodukt, durch Benzoesäureanhydrid ein Benzoylderivat erhalten. Die Darstellung des letzteren gelingt direkt aus dem Cyanhydrin durch Benzoylieren nach Schotten-Baumann wohl derart, daß Benzoylchlorid das Cyanhydrin vorher verseift und infolge überaus leicht stattfindender Ringschließung eine Benzoylierung der zweiten Hydroxylgruppe verhindert wird.

Die gewöhnlichen Methoden der Aufspaltung des Laktonringes zwecks Esterifikation versagen beim α -Oxy-, β -Phenyl-, γ -Benzylbutyrolakton. Methylalkohol und Säuren, Dimethylsulfat und Kalilauge, auch das Kaliumsalz der β , δ -Diphenyl-, α , γ -Dioxyvaleriansäure und Jodmethyl führten nicht zum Ziele. Indes konnten aus dem Silbersalz und Jodalkyl in einem indifferenten Lösungsmittel leicht die Ester gewonnen werden. Die so dargestellten Methyl- und Äthylester der β , δ -Diphenyl-, α , γ -Dioxyvaleriansäure sind leicht verseifbar und spalten beim Erhitzen auf 130° quantitativ Alkohol ab, indem sie in das Lakton übergehen.

Methylmagnesiumjodid wirkt auf das Lakton in der von Houben³ an anderen Beispielen studierten Weise ein unter

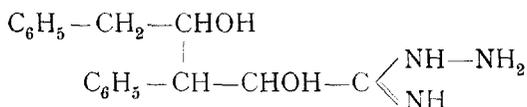
¹ L. Kohn, Mon. f. Chemie, 19, 521 (1898).

² W. Dieckmann und H. Kämmerer, Ber. Deutsch. chem. Ges., 39, 3049 (1906).

³ Houben, Ber. Deutsch. chem. Ges., 37, 489 (1907).

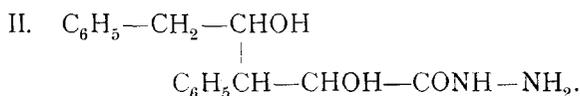
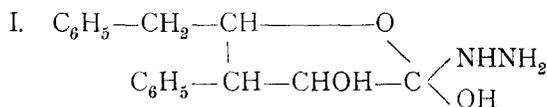
säure und einer Spur Eisenchlorid oder Kaliumbichromat intensiv violett färben. Der heterozyklische Körper bildet mit Salzsäure ein Salz, das bei längerem Kochen mit Salzsäure in Phenylhydrazinchlorhydrat und Lakton gespalten wird.

Hydrazin addiert sich an das Cyanhydrin und bildet 3, 5-Diphenyl-, 2, 4-Dioxy-, 1-Imino-, 1-Hydrazinopentan.



Diese Verbindung ist gegen Säuren bedeutend empfindlicher als das entsprechende Phenylhydrazinprodukt. In Salzsäure löst sie sich leicht auf, wahrscheinlich unter Bildung eines unbeständigen Chlorhydrates, scheidet jedoch nach einiger Zeit, sogleich beim Erhitzen Lakton ab. Ein heterozyklisches Derivat konnte nicht erhalten werden.

Phenylhydrazin und Hydrazin verbinden sich additionell mit dem Lakton und bilden Produkte, denen man folgende strittige Konstitutionen¹ zuweisen kann:



Konstitution I entspräche einem 2, 3-Dioxy-, 4-Phenyl-, 5-Benzyl-, 2-Hydrazinotetramethylenoxyd, Formel II einem α, γ -Dioxy-, β, δ -Diphenylvaleriansäurehydrazid. Obwohl in dieser Frage eine völlige Entscheidung noch nicht gefallen ist, scheint im vorliegenden Falle die Formel I die größere Wahrscheinlichkeit zu haben. Denn das Additionsprodukt von Phenylhydrazin an das Lakton gibt nicht die für Säurehydrazide charakteristische Bülow'sche Reaktion, während die Produkte

¹ Vgl. Fittig, Ann. Chem. Pharm., 256, 148 (1889), und Anschütz, Ann. Chem. Pharm., 259, 143 (1890).

aus Phenylhydrazin und dem Cyanhydrin des Phenylacetaldehydaldols als echte Säurehydrazidabkömmlinge diese Reaktion deutlich zeigen. Die Konstitution II setzt auch eine größere Beständigkeit des Körpers gegen Säuren voraus, was jedoch nicht zutrifft. Der beim Verseifen des Additionsproduktes von Phenylhydrazin an das Cyanhydrin entstehende Körper müßte mit dem Additionsprodukt des Phenylhydrazins an das Lakton, unter der Annahme, daß letztere Verbindung ein Säurehydrazid ist, identisch sein. Dies findet jedoch nicht statt, vielmehr spaltet das Säurehydrazid Wasser ab und geht in einen Ringkörper über.

Ähnlich dem Phenylhydrazin und Hydrazin reagiert Methylamin. Dieses bildet mit dem Cyanhydrin ein additionelles Produkt, das durch Salzsäure leicht in Methylaminchlorhydrat und Lakton gespalten wird. Die Konstitution des Körpers ist demnach ähnlich wie beim Hydrazin 3,5-Diphenyl-, 2,4-Dioxy-, 1-Imino-, 1-Methylaminopentan. Bei einer gemäßigten Verseifung mittels wässrigen Äthylalkohols entsteht ein Körper, der mit dem Additionsprodukt von Methylamin an das Lakton identisch ist. Die Reaktion scheint demnach beim Methylamin in anderer Weise zu verlaufen als beim Phenylhydrazin.

III. Versuche.

Zur Darstellung des Phenylacetaldehyds.

Der zur Verwendung gelangende Aldehyd wurde nach E. Erlenmeyer und Lipp¹ in der angegebenen Ausbeute gewonnen. Ich kann nicht die Angaben von Rassow und Burmeister² bestätigen, nach welchen man beim Arbeiten nach Erlenmeyer und Lipp meist chlorhaltigen und nur minimale Mengen reinen Aldehyds erhält. Indes ist zu bemerken, daß die Ausbeute nur dann eine gute ist, wenn die Zersetzung des phenylglycidsauerer Natriums ohne Überschuß von Schwefelsäure geschieht, da schon verdünnte Schwefel-

¹ E. Erlenmeyer und Lipp, Ann. Chem. Pharm., 219, 182 (1883).

² Rassow und Burmeister, Z. f. p. Ch., 84, 474 (1911).

säure den Aldehyd zum größeren Teil unter Verharzung kondensiert. Am besten verfährt man so, daß man, solange die Mischung klar bleibt, die Schwefelsäure rasch zufließen läßt, langsam jedoch, wenn sich das Ganze unter Ausscheidung von CO_2 und Phenylacetaldehyd trübt. Der Aldehyd siedet bei 92 bis 93° bei 16 mm , korrespondierend mit den Angaben Semmler's,¹ bei 85 bis 86° bei 10 mm , während Rassow und Burmeister 86° bei 16 mm angeben.² Der so gewonnene Aldehyd war chlorfrei.

Darstellung des α, γ -Diphenyl- β -Oxybutyraldehydcyanhydrins.

Wie eingangs erwähnt wurde, unterliegt Phenylacetaldehyd bei Einwirkung von Cyankalium der Kondensation zum Phenylacetaldehydaldolcyanhydrin. Die Versuche wurden in wässerig-alkoholischer Lösung vorgenommen, um die Einwirkung des Cyankaliums auf den in Wasser schwer löslichen Phenylacetaldehyd gleichmäßig zu gestalten. Dabei ergibt sich die Tatsache, daß Cyankalium in neutraler Lösung beträchtliche Mengen Blausäure abgeben muß, was indes durch die Hydrolyse des Cyankaliums und den fortwährenden Blausäureverbrauch hinreichend erklärt wird. Vielleicht könnte man die Bildung des Cyanhydrins in der Weise deuten, daß Phenylacetaldehyd, wie viele Aldehyde, Cyankalium addiert und das entstandene Produkt sich mit einem Phenylacetaldehydmolekül aldolisiert. Durch Hydrolyse entstände daraus das Cyanhydrin. Alkohol scheint, wie zwei Versuche zeigen, die Bildung des Cyanhydrins zu begünstigen.

10 g Phenylacetaldehyd und 60 cm^3 80prozentiger Äthylalkohol wurden mit 20 g Cyankalium in 35 cm^3 Wasser gemischt. Das Ganze färbte sich gelblich und schied nach einiger Zeit weiße Nadelchen in solcher Menge aus, daß das Reaktionsgemisch erstarrte. Nach 8 Stunden wurde scharf abgesaugt und anfangs mit 50prozentigem Äthylalkohol, dann mit Wasser gewaschen. Der Rückstand war rein weiß, wog im

¹ Semmler, Ber. Deutsch. chem. Ges., *42*, 589 (1909).

² Z. f. pr. Ch., *84*, 482 (1911).

Vakuum getrocknet 6·9 g und schmolz bei 144 bis 146° unter Zersetzung. Nun wurde aus Aceton umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt unverändert blieb. Das Produkt ist in nahezu allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich.

Bei Einwirkung von 20 g KCN in 40 cm^3 Wasser auf 10 g Phenylacetaldehyd in 100 cm^3 80prozentigem Äthylalkohol wurden in sonst gleicher Weise 7·6 g des Aldolcyanhydrins erhalten.

Nach den Analysen liegt das Cyanhydrin des α, γ -Diphenyl- β -Oxybutyraldehyds vor.

- I. 0·2413 g gaben bei der Verbrennung 0·6741 g CO_2 und 0·1432 g H_2O .
- II. 0·3080 g gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 13·6 cm^3 trockenen Stickstoff bei 18° und 751 mm Luftdruck.
- III. 0·0606 g gaben bei der Hydroxylbestimmung nach Zerewitinoff 10·9 cm^3 Methan bei 22° und 744 mm Luftdruck.
Gef. I C 76·19, H 6·64, N 5·13, OH 13·20%.
Ber. für $C_{17}H_{17}O_2N = C_{17}H_{15}(OH)_2N$ C 76·36, H 6·42, N 5·24, OH 12·76%.

Diazomethan wirkt auf das Cyanhydrin in ätherischer Suspension nicht ein.

Eine aus 5 cm^3 Nitrosomethylurethan hergestellte Diazomethanlösung wurde auf 1 g Cyanhydrin in ätherischer Suspension mehrere Stunden einwirken gelassen. Der Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt des Körpers lag unverändert bei 144 bis 146°. Bei der Methoxylbestimmung erhielt man eine eben bemerkbare Trübung.

Das Cyanhydrin bildet eine leichte, aus verfilzten Krystallnadeln bestehende, blendend weiße Masse. Der Schmelzpunkt, zugleich der Zersetzungspunkt, liegt bei gewöhnlichem Erhitzen bei 144 bis 146°, in einem auf 130° vorgewärmten Bade bei 146 bis 148°.

Aus der alkoholischen Mutterlauge des Reaktionsgemisches bei der Cyanhydrindarstellung scheidet sich nach der Entfernung des Cyanhydrins beim Verdünnen mit Wasser ein amorphes Kondensationsprodukt flockig aus. Nachdem es durch Digerieren mit Äthylalkohol von geringen Mengen Cyanhydrin, welches sich in Alkohol sehr schwer löst, befreit war, wurde es bei einem unter 0·1 mm liegenden Vakuum destilliert.

Die Hauptmenge ging bei 260 bis 268° über als bräunliche, harzig erstarrende Flüssigkeit.

Die Analysen stimmen auf einen Körper $C_{32}H_{30}O_3 = C_{32}H_{28}O(OH)_2$.

- I. 0·1806 g gaben 0·5509 g CO_2 und 0·1043 g H_2O .
- II. 0·1223 g gaben bei der Hydroxylbestimmung nach Zerewitinoff 12·1 cm^3 Methan bei 22° und 740 mm Luftdruck.
- III. 0·3424 g gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in 30 g $CHCl_3$ 0·09° Siedepunktserhöhung.
Gef. I C 83·19, H 6·46, OH 6·82%, M 460·9.
Ber. für $C_{32}H_{30}O_3 = C_{32}H_{28}O(OH)_2$ C 83·07, H 6·54, OH 7·36, M 462·2.

Verseifung des Cyanhydrins zum α -Oxy-, β -Phenyl-, γ -Benzylbutyrolakton.

Die Verseifung des Cyanhydrins gelingt in leichtester Weise durch Salzsäure, am besten bei Anwesenheit von Äthylalkohol, der das entstandene Verseifungsprodukt rasch löst und so immer neue Partien des Cyanhydrins der Verseifung aussetzt. Die primär entstandene α, γ -Dioxy-, β -Phenyl-, γ -Benzylbuttersäure spaltet indes sogleich Wasser ab und geht in das Lakton über.

10 g Cyanhydrin wurden mit 40 cm^3 96prozentigem Äthylalkohol übergossen und 30 cm^3 konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. Unter Erwärmen ging der Körper in Lösung. Nach 10 Minuten wurde mit 400 cm^3 Wasser versetzt, wodurch ein öliges, nach einigem Stehen fest werdender Körper ausfiel. Allmählich schieden sich aus der Flüssigkeit Krystalle ab, die mit dem ersteren Produkt identisch waren. Getrocknet wog es 9·3 g und schmolz bei 110 bis 112°. Durch Lösen in heißem Aceton und Versetzen mit Wasser erhielt man anfangs ein Öl, später schieden sich lange Nadeln ab, die konstant bei 114 bis 115° schmolzen. Der Körper war stickstofffrei.

Nach einer Verbrennung und Zerewitinoff-Bestimmung hat der Körper die Formel $C_{17}H_{16}O_3$ mit einer Hydroxylgruppe.

- I. 0·2427 g Substanz gaben 0·6755 g CO_2 und 0·1346 g H_2O .
- II. 0·2865 g gaben bei der Hydroxylbestimmung nach Zerewitinoff 30 cm^3 Methan bei 744 mm Luftdruck und 20°.
Gef. C 75·91, H 6·21, OH 7·29%.
Ber. für $C_{17}H_{16}O_3$ C 76·08, H 6·02, OH 6·35%.

Das Lakton schmilzt unter siedendem Wasser zu einem Öl. Es krystallisiert in Nadeln, ist leicht löslich in Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, etwas schwerer in Äther, wenig in heißem Wasser.

Dieses Lakton war identisch mit dem nach E. Erlenmeyer jun. und F. Reis¹ hergestellten. Zur Identifizierung wurde ein Vergleichspräparat nach den Angaben der letzteren hergestellt. Dabei wurde beobachtet, daß die Trennung der beiden Hydroxylaktone, die sonst sehr mühsam ist, leicht über das Kaliumsalz gelingt. Man erwärmt das Reaktionsgemisch mit überschüssiger verdünnter KOH ($1 \text{ cm}^3 = 0.016 \text{ g KOH}$) und läßt erkalten, wobei sich das Kaliumsalz des aus dem Cyanhydrin erhältlichen bei 114 bis 115° schmelzenden Laktone abscheidet. Durch Ansäuern der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes erhält man bei 114 bis 115° schmelzendes Lakton, welches mit dem aus dem Cyanhydrin gewonnenen gemischt ebenfalls bei 114 bis 115° schmolz. Ein später beschriebenes Methylaminadditionsprodukt mit gleichen Eigenschaften war aus beiden Laktonen erhältlich, so daß die Identität sichergestellt erscheint.

Zur Gewinnung des bei 153° schmelzenden Laktone wurde nach Abtrennung des schwer löslichen Kaliumsalzes die Lösung angesäuert und dadurch ein Produkt gefällt, das nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Äthylalkohol bei 152 bis 153° schmolz.

Durch Kaliumhydroxyd wird das Lakton leicht aufgespalten und in das in KOH schwer lösliche Kaliumsalz der α , γ -Dioxy-, β -Phenyl-, γ -Benzylbuttersäure verwandelt. Zur Darstellung erwärmt man Lakton mit verdünnter KOH ($1 \text{ cm}^3 = 0.016 \text{ g}$), bis Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten krystallisiert das Kaliumsalz in derben Krystallen aus, die mit Alkohol gewaschen werden. Es schmilzt bei 228 bis 230° unter Blasenentwicklung.

0.3507 g gaben beim Abrauchen mit konzentrierter H_2SO_4 $0.0932 \text{ g K}_2\text{SO}_4$.
Gef. K 11.94% .
Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{K}$ K 12.06% .

¹ E. Erlenmeyer jun. und F. Reis, Ann. Chem. Pharm., 333, 276 (1904).

Beim Erhitzen im Vakuum erfährt das Kaliumsalz eine eigentümliche Zersetzung. Es entsteht unter Abstoßung der Seitenkette α, γ -Diphenylpropen.

5 g Kaliumsalz wurden im Vakuum auf 240 bis 250° erhitzt. Dabei destillierte beim Schmelzen des Kaliumsalzes ein nach Hyazinthen riechendes gelbliches Öl. Die Ausbeute betrug 2 g. Im Vakuum ging nahezu alles bei 12 mm und 174 bis 175° über.

Die Verbrennung stimmte auf einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{14}$, der nach seinen übrigen Eigenschaften auf das von W. Dieckmann und H. Kämmerer¹ beschriebene α, γ -Diphenylpropen hinwies.

0·1473 g gaben 0·4978 g CO_2 und 0·0965 g H_2O .

Gef. C 92·17, H 7·33%.

Ber. für $C_{15}H_{14}$ C 92·73, H 7·27%.

In der Tat addierte der Körper in $CHCl_3$ -Lösung Brom und bildete ein bei 110° schmelzendes Dibromid, was mit den Angaben von W. Dieckmann und H. Kämmerer übereinstimmt.

Das Dibromid gab gut stimmende Analysenzahlen.

0·2126 g gaben bei der Brombestimmung nach Carius 0·2258 g AgBr.

Gef. Br 45·20%.

Ber. für $C_{15}H_{14}Br_2$ 45·16%.

Ein nach W. Dieckmann und Kämmerer hergestelltes Präparat gab mit dem aus dem Lakton dargestellten α, γ -Diphenyl, α, β -Dibrompropan keine Depression. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt lag bei 110°, so daß die Identität sichergestellt erscheint.

Im Vakuum ist das Lakton unzersetzt destillierbar. Es siedet bei 16 mm und 264 bis 265° (unkorr.) und kondensiert sich zu einer Flüssigkeit, die glasig erstarrt. Erst nach längerer Zeit bilden sich einzelne Krystallkerne, von wo die Krystallisation langsam fortschreitet. Wird das Glas in Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt, so scheiden sich bei 112 bis 113° schmelzende Krystalle aus, die unverändertes Lakton darstellen.

¹ W. Dieckmann und H. Kämmerer, Ber. Deutsch. chem. Ges., 39 3049 (1906).

Acetyllakton.

Durch Essigsäureanhydrid und konzentrierte Schwefelsäure wird das Lakton leicht acetyliert.

2·5 g Lakton, welches nach der Methode von E. Erlenmeyer jun. und F. Reis gewonnen worden war, wurden mit 13 cm^3 Essigsäureanhydrid und 3 Tropfen konzentrierter H_2SO_4 12 Stunden stehen gelassen und dann vorsichtig mit Wasser versetzt. Dadurch schied sich ein öliges Produkt aus, das allmählich halbfest wurde. Ausbeute 2·4 g. Nun wurde in Äthylalkohol gelöst und durch Wasser ein Körper ölig gefällt. Auf diese Weise wurde zweimal gereinigt, dann im Vakuum bei 80° getrocknet. Die Analyse gab gut stimmende Zahlen für ein Acetyllakton.

I. 0·1496 g gaben 0·4038 g CO_2 und 0·0787 g H_2O .

II. 0·2688 g Substanz verbrauchten zur Bindung der Essigsäure und Bildung des Kaliumsalzes der Oxysäure 0·0986 g KOH.

Gef. I C 73·62, H 5·89%, 0·0986 g KOH.

Ber. für $C_{19}H_{18}O_4$ C 73·51, H 5·85%, 0·0973 g KOH.

Durch Ansäuern des verseiften Acetyllaktons wurde bei 113° schmelzendes Lakton gewonnen. Der Mischschmelzpunkt mit bei 115° schmelzendem Lakton lag bei 113 bis 114°. Eine Umwandlung, wie sie E. Erlenmeyer jun. und F. Reis¹ beschreiben, findet hierbei nicht statt.

Derselbe Versuch wurde mit dem aus dem Cyanhydrin gewonnenen Lakton vorgenommen und gab ebenso ein niedrig schmelzendes, ölig ausfallendes Acetylprodukt, das beim Verseifen das bei 115° schmelzende Lakton zurückgab.

Ein Versuch mit weniger Essigsäureanhydrid und mehr Schwefelsäure gab dasselbe Resultat.

Benzoyllakton.

Zur weiteren Prüfung der von E. Erlenmeyer jun. und F. Reis beschriebenen Umwandlung wurde eine Benzoylierung

¹ E. Erlenmeyer und F. Reis, Ann. Chem. Pharm., 333, 276 (1904).

des Laktons vorgenommen. Hierbei wurde ein bei 126 bis 127° schmelzendes Benzoylprodukt erhalten, das beim Verseifen das ursprüngliche Laktan zurückgab.

1 g Laktan wurde mit 2 g Benzoesäureanhydrid zum Schmelzen erhitzt und mit 2 Tropfen konzentrierter H_2SO_4 drei Viertelstunden auf 100 bis 120° erwärmt. Nun wurde in Äthylalkohol gelöst und mit wenig Wasser versetzt. Bald kristallisierte ein Produkt, das bei 117 bis 120°, mit Benzoesäure gemischt bei 100 bis 105° schmolz. Die Ausbeute betrug 1·4 g. Nachdem noch zweimal in derselben Weise umkristallisiert worden war, stieg der Schmelzpunkt auf 126 bis 127°.

Nach den Analysen liegt das Monobenzoyllaktan vor.

I. 0·1548 g gaben 0·4380 g CO_2 und 0·0798 g H_2O .

II. 0·2535 g verbrauchten bei der Verseifung mit alkoholischer KOH 0·0735 g KOH.

Gef. C 77·17, H 5·77^{0/10}, 0·0735 g KOH.

Ber. für $C_{24}H_{20}O_4$ C 77·39, H 5·42^{0/10}, KOH 0·0764 g.

Das verseifte Produkt gab beim Ansäuern mit verdünnter HCl Krystalle, die sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als bei 114 bis 115° schmelzendes Laktan erwiesen. Also auch in diesem Falle wird beim Verseifen wie beim Acetylaktan das Ausgangsprodukt zurückgewonnen.

Dasselbe Benzoyllaktan entsteht auch beim Benzoylieren des Cyanhydrins nach Schotten-Baumann.

0·5 g Cyanhydrin wurden mit 4 g Benzoylchlorid und einer Lösung von 2 g KOH in 20 cm^3 Wasser gut geschüttelt. Das Cyanhydrin wurde vom Benzoylchlorid aufgelöst und das Reaktionsprodukt erstarrte nach Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids. Aus 96prozentigem Alkohol umkristallisiert, erhielt man Krystalle, die bei 118 bis 120° schmolzen. Die Ausbeute betrug 0·65 g. Bei mehrmaligem Umlösen aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 126 bis 127°. Der Mischschmelzpunkt mit bei 126 bis 127° schmelzendem Benzoyllaktan lag bei 126 bis 127°. Die beiden Körper, die auch in den sonstigen Eigenschaften übereinstimmen, sind daher identisch.

Ester der α , γ -Dioxy-, β -Phenyl-, γ -Benzylbuttersäure.

Die meisten Laktone werden durch Alkohol und Halogenwasserstoffsäure aufgespalten und in die Ester der γ -Halogen-säuren übergeführt. Das α -Oxy-, β -Phenyl-, γ -Benzylbutyrolakton bleibt bei Einwirkung dieser Reagenzien unverändert. Selbst das Cyanhydrin liefert, wenn man es mit Alkohol und HCl behandelt, nur das Lakton. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in einer ausgesprochenen Tendenz zur Ringschließung, was auch daraus erhellt, daß die sonst ziemlich beständigen Ester der Oxysäuren in diesem Falle beim Erwärmen leicht in das Lakton unter Alkoholabspaltung sich umwandeln.

2 g Lakton wurden in 30 cm^3 Methylalkohol gelöst und in das Gemisch HCl bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wurde 1 Stunde im Wasserbad erwärmt. Nach eintägigem Stehen wurde in überschüssiges Wasser eingetragen, ausgeäthert und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Der Rückstand erstarrte beim Reiben, schmolz bei 110 bis 112°, mit bei 114° schmelzendem Lakton gemischt bei 112 bis 113°. Methylierung unter Aufspaltung ist also nicht eingetreten.

In gleicher Weise verhielt sich das Cyanhydrin.

2 g Cyanhydrin wurden in 25 cm^3 Methylalkohol eingetragen und trockenes HCl eingeleitet. Das Cyanhydrin, sonst in Methylalkohol schwer löslich, ging sogleich in Lösung. Nach der Sättigung mit HCl wurde noch 24 Stunden stehen gelassen, dann in viel Wasser eingetragen, rasch ausgeäthert und der Äther im Vakuum eingedunstet. Der Rückstand erstarrte nach einiger Zeit und schmolz bei 108 bis 109°, mit bei 113° schmelzendem Lakton gemischt bei 111 bis 112°.

Entgegen der Angabe,¹ daß γ -Laktone durch Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure in die Ester der γ -Oxysäuren übergeführt werden, reagiert das α -Oxy-, β -Phenyl-, γ -Benzylbutyrolakton mit diesen Körpern nicht, der Laktonring bleibt geschlossen.

0.67 g Lakton wurden mit 14 cm^3 Methylalkohol und $\frac{1}{2}$ cm^3 konzentrierter H_2SO_4 1 Stunde am Rückflußkühler

¹ Richter, Anschütz, Schrötter, Org. Chemie, I, 412, 11. Aufl.; Ber. Deutsch. chem. Ges., 33, 860 (1900).

gekocht. Nach längerem Stehen wurden durch Wasser Krystalle gefällt, die bei 112° schmolzen, mit bei 113° schmelzendem Lakton gemischt bei 112° .

0.1815 g gaben bei der Methoxylbestimmung im vorgeschalteten AgNO_3 keinen Niederschlag, beim Eingießen in Wasser eine schwache Trübung.

Das Kaliumsalz, mit Dimethylsulfat umgesetzt, gibt keinen Ester.

0.54 g Kaliumsalz wurden in 20 cm^3 Wasser gelöst und mit 0.22 g frisch destilliertem Dimethylsulfat geschüttelt, dann 12 Stunden stehen gelassen. Die ausgeschiedene Krystallmasse schmolz bei 99 bis 105° und gab bei der Methoxylbestimmung nur eine schwache Trübung.

Das Kaliumsalz, mit CH_3J im Einschlußrohr erhitzt, gab nur Lakton, wahrscheinlich, indem intermediär gebildeter Ester infolge der höheren Temperatur sich zersetzte.

2 g Kaliumsalz wurden mit 5 cm^3 CH_3J 12 Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde eingedunstet, dann mit Wasser vom gebildeten KJ befreit. Das Produkt schmolz bei 102 bis 106° und gab bei der Methoxylbestimmung nur einen geringen Niederschlag.

Leicht und sogleich rein gewinnt man den Ester aus dem Silbersalz der Oxysäure und Jodmethyl in einem indifferenten Lösungsmittel, am besten Aceton.

Aus 2.25 g Kaliumsalz wurde durch Lösen in zirka 80prozentigem Äthylalkohol und Versetzen mit der berechneten Menge alkoholischer AgNO_3 das Silbersalz gefällt. Das im Vakuum gut getrocknete und gepulverte Salz wurde mit 60 cm^3 reinem Aceton und 2 cm^3 Jodmethyl 2 Tage stehen gelassen, wobei die weißliche Farbe des Silbersalzes in Gelb umschlug. Die filtrierte Acetonlösung hinterließ beim Eindunsten 1.73 g eines bei 120 bis 122° unter Blasenentwicklung schmelzenden Körpers, der, mit bei 114° schmelzendem Lakton gemischt, bei 99 bis 104° schmolz. Nun wurde in Äther, worin er ziemlich schwer löslich ist, aufgenommen und durch Zusatz von Petroläther feine Nadeln gefällt, die konstant bei 124 bis 126° unter Zersetzung schmolzen.

Nach den Analysendaten liegt der Methyl ester der α , γ -Dioxy-, β -Phenyl-, γ -Benzylbuttersäure vor.

- I. 0·1920 *g* gaben 0·5062 *g* CO₂ und 0·1211 *g* H₂O.
II. 0·2128 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung 0·1642 *g* AgJ.
Gef. I. C 71·91, H 7·06, OCH₃ 10·20%₀.
Ber. für C₁₈H₂₀O₄ = C₁₇H₁₅O(OCH₃)(OH)₂ C 71·96, H 6·72, OCH₃ 10·34%₀.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet der Ester Methylalkohol ab und geht in das Lakton über. Die Abspaltung konnte leicht quantitativ geprüft werden, indem man in ein Methylimdkölbchen nach Herzig und Meyer¹ an der Einleitungsseite 0·2032 *g* Ester in einem Glycerinbad auf 130 bis 135° erhitze, ins zweite Kölbchen HJ hineingab, wodurch die aus dem ersten Kölbchen abströmenden Dämpfe der Methoxylbestimmung unterworfen werden konnten. Man erhielt 0·1572 *g* AgJ, was 10·21%₀ OCH₃ entspricht, gegen 10·33%₀ berechnet. Im Kölbchen blieb glasig erstarrtes Lakton zurück. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther erhielt man bei 114° schmelzendes Lakton.

Nach derselben Methode wurde auch der Äthylester gewonnen.

Aus 2 *g* Kaliumsalz wurde Silbersalz hergestellt, dieses getrocknet und gepulvert, dann mit einem Gemisch von 35 *cm*³ reinem Aceton und 2 *cm*³ Jodäthyl 1½ Tage stehen gelassen. Durch Verdunsten der Acetonlösung erhielt man Nadelchen, die bei 112° erweichten und bei 117 bis 120° schmolzen. Durch wiederholtes Lösen in Äther und Fällen mit Petroläther erhielt man bei 122 bis 123° unter Gasentwicklung schmelzende Nadeln.

- I. 0·1695 *g* gaben bei der Äthoxylbestimmung 0·1238 *g* AgJ.
II. 0·0788 *g* gaben bei der Hydroxylbestimmung nach Zerewitinoff 11·9 *cm*³ Methan bei 17° und 750 *mm* Luftdruck.
Gef. I. OC₂H₅ 14·22, II. OH 10·75%₀.
Ber. für C₁₇H₁₅O(OC₂H₅)(OH)₂ = C₁₉H₂₂O₄ OC₂H₅ 14·34, OH 10·83%₀.

Nach der Äthoxylbestimmung wurde die Jodwasserstoffsäure mit Wasser verdünnt, wodurch sich nach einiger Zeit

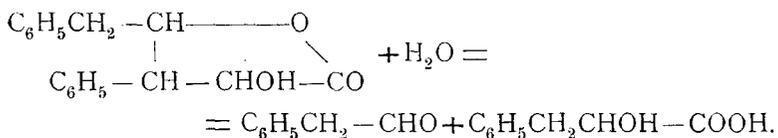
¹ J. Herzig und H. Meyer, Mon. f. Chemie, 15, 613 (1894).

bei 114° schmelzendes Lakton abschied. Beim Erhitzen spaltet der Ester Äthylalkohol ab und geht in das Lakton über. Die Ester sind durch verdünnte Säuren in der Hitze, durch Alkalien schon in der Kälte leicht verseifbar.

β-Phenylnaphtalin aus dem Lakton.

Durch Erhitzen des Laktons mit Jodwasserstoffsäure im Bombenrohr auf 200 bis 220° entstand β-Phenylnaphtalin und wahrscheinlich noch β-Phenyltetrahydronaphtalin. Die Bildung des β-Phenylnaphtalins ist am einfachsten aus dem Phenylacetaldehyd erklärlich, der nach Zincke und Breuer¹ β-Phenylnaphtalin liefern kann. Der Umstand, daß die Ausbeute an β-Phenylnaphtalin und β-Phenyltetrahydronaphtalin nur ungefähr die Hälfte der berechneten Menge betrug, spricht dafür, daß das Lakton beim Erhitzen mit HJ an einer C—C-Bindung gespalten wurde und das eine Bruchstück, Phenylacetaldehyd, der Kondensation und hierauf zum Teil der Reduktion unterlag.

Die Spaltung des Laktons könnte nach folgendem Schema eintreten:

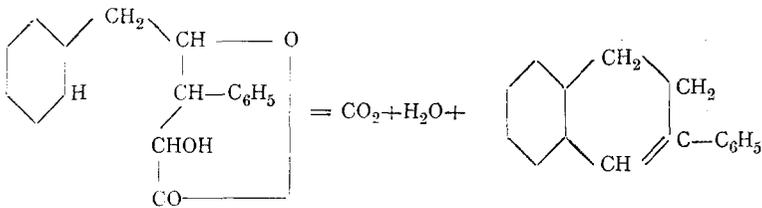


Der zweite Teil, α-Oxy-, β-Phenylpropionsäure spaltet wahrscheinlich bei der hohen Temperatur CO₂ ab und wird durch die Jodwasserstoffsäure zum Äthylbenzol, dessen Geruch unter den Spaltprodukten deutlich wahrgenommen werden konnte, reduziert. Im Reaktionsgemisch konnte die α-Oxy-, β-Phenylpropionsäure nicht nachgewiesen werden, weil bei den ungünstigen Lösungsverhältnissen dieser Säure eine Trennung

¹ Zincke und Breuer, Ann. Chem. Pharm., 226, 48 (1884); Ber. Deutsch. chem. Ges., 11, 1402 (1878); Erlenmeyer, Ber. Deutsch. chem. Ges., 13, 304 (1880).

vom Kalium- und Natriumjodid, die aus dem Glase bei der hohen Temperatur entstanden waren, nicht gelang.

Aus dem Lakton läßt sich unter Annahme einer CO_2 - und H_2O -Abspaltung nur die Bildung eines β -Phenyldihydronaphtalins voraussehen.



5·5 g Lakton wurden mit 100 cm^3 HJ (1·7 sp. G.) 14 Stunden im Einschlußrohr auf 200 bis 220° erhitzt. Das feste Lakton hatte sich in ein öliges, nach Äthylbenzol riechendes Produkt verwandelt, das im Vakuum destilliert wurde. Bei 184 bis 187° (unkorrigiert) und 14 mm gingen $1\cdot6 \text{ g}$ eines Öles über. Oberhalb 190° destillierte ein sofort in Blättchen erstarrender Körper.

Das Öl gab Analysenzahlen, die auf ein β -Phenyltetrahydronaphtalin stimmen.

$0\cdot1856 \text{ g}$ gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat im O-Strome $0\cdot6271 \text{ g}$ CO_2 und $0\cdot1302 \text{ g}$ H_2O .

Gef. C $92\cdot13$, H $7\cdot85\%$.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ C $92\cdot25$, H $7\cdot75\%$.

Der feste Körper wurde aus Äthylalkohol umkrystallisiert und so in Blättchen vom Schmelzpunkt 101 bis 102° erhalten. Die Ausbeute betrug $0\cdot7 \text{ g}$. Es bildet glänzende Blättchen, die in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich sind.

Nach der Verbrennung und den sonstigen Eigenschaften liegt β -Phenylnaphtalin vor.

$0\cdot1762 \text{ g}$ wurden mit Bleichromat im Sauerstoffstrom verbrannt und gaben $0\cdot6054 \text{ g}$ CO_2 und $0\cdot0944 \text{ g}$ H_2O .

Gef. C $93\cdot70$, H $5\cdot86\%$.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ C $94\cdot07$, H $5\cdot93\%$.

Zur weiteren Sicherstellung wurde die Oxydation des β -Phenylnaphtalins zum Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ durchgeführt, die entsprechend den Angaben von Zincke und Breuer¹ vollständig gelang.

Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf das Lakton.

Zur Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf das Lakton wurden 2 g bei 150° getrockneten Laktons in 40 cm^3 absolutem Äther gelöst und eine Lösung von 2 g Mg und 12 g CH_3J in 30 cm^3 absolutem Äther hinzugefügt. Anfangs schied sich unter stürmischer Methanentwicklung ein weißer Niederschlag aus, der sich im überschüssigen Methylmagnesiumjodid löste. Nun wurde 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann das Ganze eingedampft und der Rückstand mit verdünnter H_2SO_4 versetzt. Es hinterblieben 2·06 g eines weißen Pulvers, das bei 118 bis 120° schmolz. Nun wurde in Äthylalkohol gelöst und mit wenig Wasser versetzt, wodurch der Schmelzpunkt auf 134 bis 135° erhöht werden konnte. Noch leichter gelingt die Reinigung durch Lösen in heißem Äther, worin der Körper ziemlich schwer löslich ist, und Versetzen mit Petroläther. Nach den Analysen liegt 4, 6-Diphenyl-, 2-Methyl-, 2, 3, 5-Hexantriol vor.

I. 0·1705 g gaben 0·4742 g CO_2 und 0·1227 g H_2O .

II. 0·0955 g gaben bei der Hydroxylbestimmung nach Zerewitinoff 22·8 cm^3 Methan bei 20° und 756 mm Luftdruck.

Gef. I C 75·85, H 8·05, OH 16·89%.

Ber. für $C_{19}H_{24}O_3 = C_{19}H_{21}(OH)_3$ C 75·95, H 8·06, OH 17%.

Ber. für $C_{18}H_{20}O_3 = C_{18}H_{18}O(OH)_2$ C 76·01, H 7·10, OH 11·97%.

Ber. für $C_{19}H_{22}O_2 = C_{19}H_{21}O(OH)$ C 80·80, H 7·86, OH 6·03%.

Der Körper bildet eine weiße, leichte Krystallmasse und ist in Äthylalkohol leicht löslich.

Anlagerung von Phenylhydrazin an das Lakton.

Phenylhydrazin addiert sich bei höherer Temperatur glatt an das Lakton.

¹ Zincke und Breuer, Ann. Chem. Pharm., 226, 47 (1884).

Zur Darstellung wurden 0·5 g Lakton und 0·2 g reines Phenylhydrazin 3 bis 4 Stunden auf 50° erwärmt. Das anfangs flüssige Gemisch wurde allmählich fest und schmolz bei 165 bis 172° nach vorhergehendem Erweichen. Nachdem aus Äthylalkohol mehrmals umkrystallisiert worden war, lag der Schmelzpunkt bei 184° unter Blasenbildung.

I. 0·1376 g Substanz gaben 0·3691 g CO₂ und 0·0806 g H₂O.

II. 0·2353 g gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 15·1 cm³ trockenen Stickstoff bei 18° und 750 mm Luftdruck.

Gef. C 73·12, H 6·55, N 7·30₀/₀.

Ber. für C₂₃H₂₄O₃N₂ C 73·36, H 6·41, N 7·44₀/₀.

Mit H₂SO₄ und FeCl₃ oder K₂Cr₂O₇ färbt er sich nur schmutziggelblich, zeigt daher nicht die für Säurehydrazide charakteristische Bülow'sche Farbenreaktion. Er bildet auch nicht wie Hydrazide Salze, sondern zerfällt durch Mineralsäuren sofort in die Komponenten.

0·2 g wurden mit 5 cm³ konzentrierter HCl und 10 cm³ Alkohol 10 Minuten stehen gelassen und dann die mit Wasser verdünnte saure Lösung ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde eingedunstet und hinterließ einen Sirup, aus dem mit verdünnter Kalilauge das früher beschriebene Kaliumsalz des aufgespaltenen Laktons erhalten werden konnte. Daraus wurde bei 111 bis 112° schmelzendes Lakton freigemacht. Das ausgeätherte Reaktionsgemisch wurde nun alkalisch gemacht, wobei sogleich der Geruch nach Phenylhydrazin auftrat. Schon in der Kälte reduzierte das Gemisch Fehling'sche Lösung.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Cyanhydrin.

Das Cyanhydrin addiert leicht Phenylhydrazin und geht dabei in ein Hydrazidin über.

2 g trockenes Cyanhydrin wurden mit 5 cm³ reinem Phenylhydrazin und 30 cm³ absolutem Äthylalkohol schwach erwärmt, bis Lösung eingetreten war. Beim Erkalten schieden sich nach einiger Zeit reichlich feine Nadeln ab, die nach mehrstündigem Stehen in der Kälte abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschen und im Vakuum getrocknet

wurden. Der Körper schmolz bei 142 bis 147° unter Aufschäumen und wog 2·1 g.

Die Analysen stimmten schon beim rohen Produkt, dessen weitere Reinigung bei der Zersetzlichkeit desselben nicht ausichtsreich erschien, auf das Phenylhydrazidin des Cyanhydrins.

- I. 0·2017 g gaben bei der Verbrennung 0·5422 g CO₂ und 0·1240 g H₂O.
 II. 0·2429 g gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 25·3 cm³ feuchten Stickstoff bei 16° und 738 mm Luftdruck.
 Gef. C 73·31, H 6·88, N 11·77 %.
 Ber. für C₂₃H₂₂O₂N₂ C 73·55, H 6·72, N 11·20 %.

Beim Erhitzen mit wässrigem Alkohol geht das Hydrazidin unter NH₃-Abspaltung in den Ringkörper von der Formel C₂₃H₂₂O₂N₂ über.

- I. 0·1913 g gaben bei der Verbrennung 0·5392 g CO₂ und 0·1127 g H₂O.
 II. 0·2022 g gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 14·6 cm³ trockenen Stickstoff bei 20° und 750 mm Luftdruck.
 III. Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Gefriermethode in Benzol vorgenommen. 0·2114 g Substanz gaben in 17·69 g Benzol 0·171° Depression.
 Gef. I C 76·87, H 6·59, II N 8·30, III M 349·3.
 Ber. für C₂₃H₂₂O₂N₂ C 77·05, H 6·19, N 7·82 %, M. 358·2.

Der Körper bildet farblose Nadeln, die meist einen Stich ins Gelbliche haben. Mit Salzsäure bildet die Verbindung ein in HCl schwer lösliches, chlorwasserstoffsäures Salz. Zur Darstellung desselben wurden 0·3 g in 20 cm³ 96prozentigem Äthylalkohol gelöst und heiße verdünnte Salzsäure hinzugefügt. Beim Erkalten krystallisierten weiße Nadeln, die sich nach einer Chlorbestimmung als das chlorwasserstoffsäure Salz erwiesen.

- 0·1511 g gaben bei der Halogenbestimmung nach Carius 0·0561 g AgCl.
 Gef. Cl 9·19 %.
 Ber. für C₂₃H₂₂O₂N₂·HCl Cl 8·99 %.

Durch verdünnte KOH werden aus dem chlorwasserstoffsäuren Salz Nadeln erhalten, die bei 182 bis 183° schmolzen. Nachdem mit der bei 184° schmelzenden Base gemischt worden war, lag der Schmelzpunkt bei 183 bis 184°.

Bei längerem Kochen mit Salzsäure öffnet sich der Ring, Phenylhydrazin spaltet sich ab und es bildet sich Lakton.

0.25 g wurden mit 10 cm^3 Äthylalkohol und 10 cm^3 konzentrierter Salzsäure übergossen, wobei sofort Lösung eintrat, dann wurden 20 cm^3 Wasser hinzugefügt und 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nun wurde mit KOH schwach alkalisch gemacht und ausgeäthert. Es hinterblieb ein Öl, das deutlich nach Phenylhydrazin roch und schon in der Kälte Fehling'sche Lösung reduzierte. Die alkalische Lösung wurde nun angesäuert und ausgeäthert. Der Äther hinterließ das Lakton als Sirup, das unschwer durch Überführen in das Kaliumsalz gereinigt werden konnte. Der Schmelzpunkt lag bei 110 bis 112°, der Mischschmelzpunkt mit bei 113° schmelzendem Lakton bei 112°.

Löst man den Körper $C_{23}H_{22}O_2N_2$ in konzentrierter Schwefelsäure und gibt ein wenig $FeCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ hinzu, so erhält man eine schöne violette Färbung — die Bülow'sche Reaktion. Auch das Hydrazidin gibt diese Färbung.

Anlagerung von Hydrazin an das Lakton.

Hydrazin lagert sich an das Lakton leicht an.

0.5 g Lakton wurden in 10 cm^3 Alkohol gelöst und mit 0.5 cm^3 Hydrazinhydrat versetzt. Nach kurzem Kochen wurde erkalten gelassen, wobei glänzende Kryställchen vom Schmelzpunkt 184 bis 185° ausfielen. Sie waren ohne weiteres rein.

I. 0.1493 g gaben 0.3710 g CO_2 und 0.0931 g H_2O .

II. 0.2081 g gaben bei der N-Bestimmung nach Dumas 17.1 cm^3 feuchten Stickstoff bei 17° und 752 mm Luftdruck.

Gef. 67.77, H 6.98, N 9.43%.

Ber. für $C_{17}H_{20}O_3N_2$ C 67.96, H 6.72, N 9.33%.

Eine geringe Menge wurde in Äthylalkohol gelöst und mit Salzsäure 5 Minuten stehen gelassen. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich Lakton vom Schmelzpunkt 110° aus.

Einwirkung von Hydrazin auf das Cyanhydrin.

4.2 g Cyanhydrin wurden mit 120 cm^3 Äthylalkohol und 2 cm^3 Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad 10 Minuten erwärmt.

Das Cyanhydrin löste sich beim Erwärmen und schied sogleich ein in Nadeln krystallisierendes Produkt aus, so daß man, obgleich vollständige Lösung nicht eingetreten war, schon äußerlich die Umwandlung konstatieren konnte. Nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde abgesaugt und getrocknet. Der Körper schmolz bei 183 bis 184° und wog 4·3 g.

I. 0·2172 g gaben 0·5392 g CO₂ und 0·1381 g H₂O.

II. 0·2739 g gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 34 cm³ trockenen Stickstoff bei 19° und 754 mm Luftdruck.

Gef. I C 67·71, H 7·12, N 14·15⁰/₁₀.

Ber. für C₁₇H₂₁O₂N₃ C 68·18, H 7·08, N 14·05⁰/₁₀.

Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich.

Mineralsäuren lösen das Produkt anfangs, scheiden aber allmählich Lakton aus. Wird die Lösung in verdünnter Salzsäure gekocht, so fällt sofort Lakton aus.

Eisessig löst das Produkt; beim Versetzen mit KOH fällt ein flockiger Körper aus, der Kalium enthält. Er wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen.

0·2678 g dieses Körpers gaben beim Veraschen mit konzentrierter H₂SO₄ 0·0319 g K₂SO₄, was 5·34⁰/₁₀ K entspricht. Das Kaliumsalz des Laktons kann nicht vorliegen, da dieses stets deutlich krystallisiert ausfällt.

Addition von Methylamin an das Lakton.

1·5 g aus dem Cyanhydrin gewonnenes Lakton wurden mit 20 cm³ Methylalkohol und 3 cm³ methylalkoholischem, 33prozentigem Methylamin im geschlossenen Rohre 1 Stunde auf 100° erhitzt. Bei Zusatz von Wasser schieden sich feine, glänzende Nadelchen ab, die bei 173 bis 174° unter Blasenentwicklung schmolzen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 174 bis 175° unter Zersetzung. Die Ausbeute betrug 1·48 g.

0·4 g des nach E. Erlenmeyer jun. und F. Reis dargestellten Laktons gaben, in derselben Weise behandelt, 0·38 g eines bei 174° schmelzenden Produktes, das, mit dem obigen

gemischt, bei 174 bis 175° schmolz. Die Identität der beiden Laktone ist dadurch außer Zweifel gestellt.

- I. 0·1525 g gaben 0·4032 g CO₂ und 0·1003 g H₂O.
- II. 0·0558 g gaben bei der Hydroxylbestimmung nach Zerewitinoff 9·4 cm³ Methan bei 17° und 750 mm Luftdruck.
Gef. I C 72·11, H 7·36, OH 12·02 0/10.
Ber. für C₁₈H₂₁O₃N C 72·20, H 7·08, OH 11·38 0/10.

Durch verdünnte HCl wird leicht Methylamin abgespalten und Lakton zurückgebildet.

0·15 g Methylamin-Laktonadditionsprodukt wurden in Äthylalkohol gelöst und mit wenig konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach einigen Minuten wurde mit Wasser verdünnt und dadurch bei 113° schmelzendes Lakton gefällt. Der Mischschmelzpunkt mit bei 114° schmelzendem Lakton lag bei 114°.

Anlagerung von Methylamin an das Cyanhydrin.

Methylamin bildet mit dem Cyanhydrin ein Additionsprodukt, dessen Reindarstellung indes nicht völlig gelang.

0·6 g Cyanhydrin wurden mit 10 cm³ absolutem Methylalkohol und 2 cm³ 33prozentigem methylalkoholischen Methylamin schwach erwärmt, wobei das sonst in Methylalkohol schwer lösliche Cyanhydrin sich rasch löste. Nun wurde im Vakuum bei 40 bis 50° eingedampft, wobei eine sirupöse, allmählich fest werdende Masse zurückblieb.

- I. 0·1302 g gaben bei der Verbrennung 0·3443 g CO₂ und 0·0873 g H₂O.
- II. 0·2103 g gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 19 cm³ trockenen Stickstoff bei 17° und 751 mm Luftdruck.
Gef. C 72·12, H 7·50, N 10·36 0/10.
Ber. für C₁₈H₂₂O₂N₂ C 72·44, H 7·44, N 9·40 0/10.

Der Körper ist in Alkohol leicht, in Wasser unlöslich.

Durch verdünnte Salzsäure entsteht leicht α -Oxy-, β -Phenyl-, γ -Benzylbutyrolakton. Eine geringe Menge wurde in Äthylalkohol gelöst und mit Salzsäure am Wasserbad eingeeengt. Dabei schied sich ein Öl aus, das, aus einem Gemisch von heißem Aceton und Wasser umkrystallisiert, bei 112 bis 113° schmelzendes Lakton gab.

Das Cyanhydrinmethylaminadditionsprodukt ist auch einer teilweisen Verseifung zugänglich. Dabei entsteht derselbe Körper, der durch Einwirkung von Methylamin auf das Lakton sich bildet. Eine geringe Menge des Methylamin-Cyanhydrinadditionsproduktes war einige Tage in wässrig-alkoholischer Lösung geblieben. Beim Eindampfen am Wasserbad hinterblieb eine weiße Krystallmasse, die beim Umkrystallisieren aus Benzol bei 174 bis 175° unter Blasenentwicklung schmolz und mit dem Methylaminlaktonprodukt identisch war. Damit gemischt lag der Schmelzpunkt bei 174 bis 175°.
