Durch Kohlensäureabspaltung aus der Desylenmalonsäure nach der Vorschrift von Japp wurde eine Säure erhalten vom Schmelzp. 135—138,5°, dann langsam erstarrend und bei 165° wieder schmelzend, also identisch mit α -Desylenessigsäure. (Japp giebt hier nur den höheren Schmelzpunkt mit 168° und 169°, und für ein Präparat 150°, an.)

17. Ueber die Angelicalactone;

von *J. Thiele, R. Tischbein* und *E. Lossow*¹⁾.

Theoretischer Theil.

Für die beiden Angelicalactone stellte der Entdecker Wolff²⁾ die Formeln

auf, die auch den von ihm beobachteten Thatsachen gut Rechnung tragen. Die späteren Beobachtungen über die Lactone von γ -Ketonsäuren forderten aber eine erneute Untersuchung der Angelicalactone. Die Darstellung derselben nach Wolff ist recht mühsam, wir waren aber in der Lage, die Bredt'sche Bildungsweise³⁾ — Abspaltung von Essigsäure aus der sogenannten Acetylävulinsäure — so zu verbessern, dass sie zur Gewinnung grösserer Mengen des Δ^2 -(α -)Lactons brauchbar ist, aus dem wir durch Umlagerung leicht das andere Lacton erhalten konnten⁴⁾.

¹⁾ Bei dem in meinem Privatlaboratorium ausgeführten Theile der Arbeit erfreute ich mich der ausgezeichneten Mithilfe des Herrn Dr. F. Straus.

²⁾ Diese Annalen **229**, 283; vergl. auch diese Annalen **264**, 231.

³⁾ Diese Annalen **256**, 322.

⁴⁾ Wir sind der Direction der Höchster Farbwerke für die freundliche Ueberlassung einer grösseren Menge reiner Äävulinsäure zu grossem Danke verpflichtet.

Das α -Lacton ist als Δ^2 -Verbindung leicht daran kenntlich, dass es wie die anderen Δ^2 -Crotonlactone⁵⁾ durch Anilin mit Benzaldehyd und Anisaldehyd zu doppelt ungesättigten Lactonen condensirbar ist, die durch Aufspaltung ungesättigte Ketonsäuren liefern:

Die gleiche Condensation tritt natürlich auch mit alkalisch reagirenden Aminen ein.

Das sehr veränderliche Lacton mit Benzaldehyd wurde allerdings aus dem Reactionsproducte nicht isolirt, sondern direct zur Ketonsäure, der α -Benzallävulinsäure, aufgespalten, das schön krystallisirende Condensationsproduct mit Anisaldehyd hingegen, das α -Anisenyl- Δ^2 -angelicalacton, war leicht rein zu erhalten. Durch Aufspaltung giebt es α -Anisenyllävulinsäure, die leicht wieder rückwärts lactonisirbar ist.

In der Literatur finden sich schon zwei Isomere unserer α -Benzallävulinsäure beschrieben, die β -⁶⁾ und die δ -⁷⁾Säure. Unsere Säure erwies sich von beiden durch directen Vergleich als total verschieden. Diese Verschiedenheit geht auch aus dem Verhalten bei der Oxydation mit Jod und Alkali hervor.

⁵⁾ Vergl. Abhandlung 15.

⁶⁾ Erdmann, diese Annalen **254**, 187.

⁷⁾ Erlenmeyer jun., Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 74; Erdmann, diese Annalen **258**, 129; Henke, Inaug.-Dissert. Halle a. S. 1891. Sowohl in Beilstein's Handbuch (III. Aufl., **2**, 1683) als auch in Richter's Lexikon (**1**, 1141) sind beide Säuren nicht unterschieden, was wohl seinen Grund darin hat, dass Erlenmeyer, welcher die δ -Säure entdeckte, ihre Verschiedenheit von der β -Säure nicht erkannte. Erdmann hat zwar später die richtige Formel der δ -Säure und ihre wesentlichen Reactionen kurz angegeben, aber die ausführliche Arbeit Henke's über die δ -Säure ist sonst nicht weiter in chemische Zeitschriften übergegangen.

Nach Henke liefert δ -Benzallävulinsäure dabei kein definiertes Oxydationsproduct, während β -Benzallävulinsäure Phenylitaconsäure neben Jodoform giebt:

Aus unserer α -Benzallävulinsäure entsteht bei der gleichen Behandlung *Benzaläpfelsäure* und Jodoform:

Die Säure ist ungesättigt und wurde als Oxybernsteinsäurederivat durch das *Acetylanhydrid*,

charakterisirt. In ganz ähnlicher Weise entsteht aus der α -Anisenyllävulinsäure die *Anisenylläpfelsäure*.

Die Bildung eines Äpfelsäurederivates erklärt sich leicht, indem nicht nur das Methyl, sondern auch das dem Keton-carbonyl benachbarte und deswegen durch Halogen leicht substituierbare Methylen vom Jod angegriffen wird. Das jodirte Methyl tritt dann als Jodoform aus, das in das Methylen eingetretene Jod wird gegen Hydroxyl ausgetauscht.

Unter der Einwirkung von Aetzkali condensirt sich Δ^2 -Angelicalacton mit Benzaldehyd zu einer *Dibenzallävulinsäure*, wahrscheinlich, indem das zuerst entstehende Benzalangelicalacton zur α -Benzallävulinsäure verseift wird, die sich nochmals mit Benzaldehyd condensirt.

Das β -*Angelicalacton* hat Wolff, ausser direct aus der Lävulinsäure, auch durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Chlorwasserstoff aus Δ^2 -(α -)Lacton erhalten⁸⁾. Da das intermediär entstehende Chlorvalerolacton mit Wasser sofort Lävulinsäure liefert, muss es wohl das Chlor in γ -Stellung ent-

⁸⁾ Diese Annalen **229**, 271.

halten. Die Umwandlung des Δ^2 -Lactons war daher nach Wolff leicht zu erklären:

Da aber das β -Angelicalacton nicht Δ^3 - sondern Δ^1 -ungesättigt ist, so muss man annehmen, dass die Salzsäure sich zuerst unter Rückbildung des Δ^2 -Lactons abspaltet und dieses dann von ihr in das Δ^1 -Lacton umgelagert wird. Das wäre genau dieselbe Reaction, wie die Umlagerung des Diphenyl- Δ^2 -crotonlactons zu Δ^1 - durch Chlorwasserstoff⁹⁾.

Δ^1 -Angelicalacton entsteht thatsächlich auf verschiedenen Wegen durch Umlagerung aus dem Δ^2 -Lacton, so durch Erhitzen mit ein wenig bromwasserstoffsaurem Diäthylanilin oder mit Triäthylamin auf dem Wasserbade. Letzteres ist zugleich die beste Darstellungsmethode.

In diesem Falle liess sich leicht nachweisen, dass die Reaction umkehrbar ist¹⁰⁾. Sie geht nicht zu Ende, und reines Δ^1 -(β -)Lacton liefert mit Triäthylamin auf dem Wasserbade eine durch Vacuumdestillation abtrennbare Menge Δ^2 -Lacton zurück.

Wegen dieser Umkehrbarkeit lässt sich das Δ^1 -Angelicalacton, wie die anderen Δ^1 -Lactone durch Vermittelung der umlagernden *alkalischen* Amine mit Aldehyden zu den Condensationsproducten der Δ^2 -Lactone vereinigen, während mit dem nicht umlagernden Anilin die Condensation natürlich nicht eintritt.

Durch Oxydation mit Permanganat entsteht aus dem Δ^1 -Angelicalacton das *Dioxyvalerolacton*,

⁹⁾ Abhandlung 16.

¹⁰⁾ Vergl. die Auseinandersetzungen in Abhandlung 15.

welches sehr beständig ist, und ein gut krystallisirendes *Diacetat* liefert. Diese Oxydation ist beweisend für die Constitution als Δ^1 -Lacton. Aus der Oxydation des Δ^2 -Angelicalactons lässt sich kein Dioxydacton isoliren.

Experimenteller Theil.

Darstellung von Δ^2 -(α)-Angelicalacton.

In einem Ladenburg'schen Fractionskolben mit vier bis fünf Kugeln vermischt man Lävulinsäure mit ein wenig mehr als einem Mol. Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Acetylchlorid. Die Masse erwärmt sich gelinde und beim Erkalten krystallisirt reichlich Acetylävulinsäure¹¹⁾. Man treibt jetzt unter circa 200—230 mm Druck die Essigsäure und das Acetylchlorid über (Bad circa 130°), dann steigert man die Badtemperatur allmählich und destillirt möglichst langsam weiter.

Aus der nunmehr zerfallenden Acetylävulinsäure geht Essigsäure über, der sich allmählich immer mehr Δ^2 -Angelicalacton beimengt, hauptsächlich zwischen 90° und 130°. Im Kolben bleibt erheblich dunkler Rückstand. Die lactonhaltigen Fractionen (kenntlich an der starken Reduction ammoniakalisch-alkalischer Silberlösung) werden nochmals im vollen Vacuum durchdestillirt, um die reichlich vorhandene Essigsäure in der Hauptsache zu entfernen. Die bei 12 mm Druck über 40° siedenden Antheile geben mit concentrirtem Kaliumcarbonat eine ölige Fällung, die Hauptmenge des Lactons geht zwischen 50° und 60° über, im Kolben bleibt etwas Acetylävulinsäure. Die über 40° siedenden Fractionen werden in ätherischer Lösung mit Kaliumcarbonatlösung (1:2) geschüttelt. Der Aetherrück-

¹¹⁾ Nach Bredt (diese Annalen **256**, 321) soll die Reaction zwischen Lävulinsäure und Essigsäureanhydrid ohne weiteres eintreten, was wir aber bei Anwendung reiner Materialien nie bestätigen konnten. Einige Tropfen Acetylchlorid bewirken, dass die Reaction ganz so verläuft, wie Bredt angiebt. Offenbar hat seine Lävulinsäure Salzsäure, oder sein Anhydrid Chlorid enthalten.

stand geht jetzt bis auf einen sehr kleinen Rest, der einige Grade höher siedet und auch noch wesentlich aus Δ^2 -Lacton besteht, constant bei 12 mm von 55—56° als reines Lacton über. Δ^1 -Angelicalacton scheint bei dieser Arbeitsweise, wenn überhaupt, nur in sehr kleiner Menge zu entstehen und konnte nicht isolirt werden. Ausbeute 70—75 pC. der Theorie.

Das so erhaltene Δ^2 -Angelicalacton zeigt die von Wolff angegebenen Eigenschaften. Zu erwähnen wäre noch, dass es ammoniakalisch-alkalische Silberlösung momentan sehr stark reducirt und von alkoholischem Kali in alkoholischer Lösung intensiv orange gefärbt wird.

2 g Δ^2 -Angelicalacton und 3 g Anisaldehyd werden mit zwei bis drei Tropfen Diäthylamin (oder Triäthylamin) auf dem Wasserbade erhitzt. Nach fünf Minuten ist gewöhnlich das Amin verschwunden, man setzt noch einige Tropfen zu und erhitzt weiter. Nach einer Stunde rührt man die durch Wasser getrübbte gelbe Reaktionsmasse, ehe sie erstarrt, in verdünnte Bisulfitlösung ein und schüttelt auf der Maschine. Das Condensationsproduct scheidet sich als gelbe, krystallinische Masse aus, die um 80—90° schmilzt. 2,5 g. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhält man schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 98,5—99°.

0,1779 g gaben 0,4719 CO₂ und 0,0909 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₁₂ O ₃	
C	72,22	72,34
H	5,55	5,68

Die Condensation gelingt auch mit Anilin oder Ammoniumacetat (in letzterem Falle setzt man etwas Methylalkohol als Lösungsmittel zu), doch sind die Ausbeuten etwas schlechter. Ebenso verringert sich die Ausbeute, wenn man mit erheblich grösseren Mengen arbeitet.

α-Anisenyllävulinsäure,

10 g Lacton in 135 ccm heissem Alkohol werden mit 20 g krystallisirter Soda in 135 ccm heissem Wasser versetzt und eine halbe Stunde gekocht. Die sehr viel heller gewordene Lösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser jetzt fast klar. Man säuert an, nimmt die ausgeschiedene Ketonsäure in Aether auf und krystallisirt sie aus Toluol um, worin sie in der Kälte schwer löslich ist. Ausbeute 9,7 g. Die so erhaltenen feinen Nadelchen sind zwar noch etwas gelblich, aber sonst rein.

Zur Analyse wird mit Thierkohle nochmals aus Toluol, dann einmal aus Methylalkohol, worin die Säure leicht löslich ist, umkrystallisirt. Weisse, glänzende Krystalle, Schmelzpunkt 119—119,5° unter deutlicher Gelbfärbung, vor dem Schmelzen Sintern.

0,1864 g gaben 0,4556 CO₂ und 0,1010 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₁₄ O ₄	
C	66,67	66,66
H	5,98	6,02

Durch Essigsäureanhydrid und eine Spur Schwefelsäure wird das Lacton rückgebildet, aus dem die Säure entstanden ist.

Anisenylläpfelsäure,

5 g Anisenyllävulinsäure werden in 12 ccm Wasser und 7 ccm Natronlauge von 12—13 pC. gelöst, dann trägt man unter Kühlung mit Eiswasser abwechselnd Jod und Natronlauge ein, indem man letztere immer in geringem Ueberschuss lässt. Nachdem 30 g Jod eingetragen sind, die gegen 100 ccm Alkali erfordern, wird von dem ausgeschiedenen Jodoform (3,5 g) abfiltrirt. Aus dem angesäuerten Filtrat entfernt man das Jod mit Thiosulfat, nimmt die dunkelgefärbte Säure in Aether auf,

schüttelt nochmals vorsichtig mit Thiosulfat und destillirt nach dem Trocknen über Chlorcalcium ab. Es bleibt ein braunes Oel zurück, aus dem sich beim Verrühren mit Chloroform allmählich Krystalle des Oxydationsproductes abscheiden. Dieselben sind löslich in Wasser, sehr leicht in Methylalkohol, schwer in Essigäther, sehr schwer in Benzol. Ausbeute nur 0,7 g.

Die aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirte Säure ist noch etwas gelblich, aber halogenfrei und zersetzt sich bei 177°, nachdem sie von 165° ab deutlich sinterte. Zur völligen Reinigung löst man sie in wenig Methylalkohol, setzt einen Ueberschuss heisses Toluol zu und kocht den Methylalkohol fast ganz fort. Dabei scheidet sich eine geringe Trübung aus, die in der Hitze abfiltrirt wird. Beim weiteren Einkochen scheidet sich die Säure plötzlich in weissen Nadeln ab, die sich beim Erhitzen genau so verhalten wie oben angegeben.

0,1578 g gaben 0,3322 CO₂ und 0,0707 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₁₂ O ₆	
C	57,14	57,35
H	4,76	4,97

Zu weiteren Versuchen reichte die geringe Menge der sehr schwer zu beschaffenden Säure nicht aus. Die Chloroformmutterlauge ist dunkel und schmierig und liefert keine Krystalle mehr.

Die Condensation von Benzaldehyd mit Δ^2 -Angelicalacton lässt sich mit den verschiedensten Condensationsmitteln ausführen; es fanden Ammoniak, Piperidin, Diäthylamin, Anilin, Kaliumcarbonat Verwendung. Das zuerst entstehende sehr veränderliche Benzalangelicalacton ist aus dem Reactionsproducte nicht, wie die Anisaldehydverbindung, in fester Form isolirbar

und man ist genöthigt, das Rohproduct zur Benzallävulinsäure aufzuspalten, wobei wieder allerlei Nebenreactionen eintreten. In Folge dessen ist die Ausbeute an α -Benzallävulinsäure stets unbefriedigend.

Die Condensationsbedingungen können sehr mannigfach variirt werden, die besten Resultate gab folgende Vorschrift:

6 g $\mathcal{A}^2$ -Angelicalacton und 6,6 g Benzaldehyd werden am Steigrohr in einem Bade von 110^0 erhitzt. Dann setzt man einige Tropfen Diäthylamin oder Piperidin zu, wiederholt das nach fünf Minuten und erhitzt noch 25 Minuten auf 110^0 bis 115^0 (Badtemperatur). Man verdünnt das gelbe Reactionsproduct, aus dem sich deutliche Wassertropfen ausgeschieden haben, mit 60 ccm siedendem Alkohol, setzt eine heisse Lösung von 12 g krystallisirter Soda in 60 ccm Wasser zu, kocht 15 Minuten am Rückflusskühler und lässt erkalten. Dabei scheiden sich weisse Flocken aus, die sich beim Verdünnen mit Wasser erheblich vermehren, wahrscheinlich ein polymeres Lacton, ähnlich wie es bei der Spaltung des Phenylbenzylcrotonlactons entsteht¹²⁾. Man filtrirt ab, wäscht mit Aether nach und schüttelt das Filtrat erschöpfend damit aus. Der Aetherrückstand enthält Benzaldehyd, Schmierer und etwas unverseiftes Condensationsproduct. Durch nochmalige Behandlung mit Soda kann man daraus eine geringe Menge Benzallävulinsäure gewinnen.

Aus der ausgeätherten Flüssigkeit nimmt man nach dem Ansäuern die Säure mit Aether auf. Der ölige Aetherrückstand erstarrt allmählich zu einer noch schmierigen Säure, die aus Toluol umkrystallisirt wird. Ausbeute 1,3—2,3 g. Weisse Nadeln, Schmelzp. 121^0 . Die Säure ist schwer löslich in kaltem Toluol und heissem Wasser, sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff.

I. 0,2817 g gaben 0,7257 CO_2 und 0,1513 H_2O .

II. 0,1835 g „ 0,4737 CO_2 „ 0,0978 H_2O .

¹²⁾ Abhandlung 19.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{12}H_{12}O_3$	I.	II.
C	70,59	70,26	70,40
H	5,88	5,97	5,94

δ -Benzallävulinsäure schmilzt bei 120^0 ,¹³⁾ β -Benzallävulinsäure nach Erdmann¹⁴⁾ bei 125^0 . Unsere Säure ist trotz des nahe liegenden Schmelzpunktes von beiden verschieden, denn sie giebt mit denselben gemischt circa 30^0 Schmelzpunktsdepression. Unsere Säure löst sich ferner in concentrirter Schwefelsäure mit grünstichig gelber Farbe, die bei kleinen Mengen in kurzer Zeit fast ganz verschwindet, β -Benzallävulinsäure löst sich mit gelbrother Farbe¹⁵⁾, δ -Säure mit schwach gelber Farbe und röthlicher Fluorescenz. Die Färbung ist schwächer, als nach Henke's Angaben zu erwarten.

Die farblose Sodalösung der α -Benzallävulinsäure wird durch Aetzkali gelb gefärbt, aber viel schwächer, als bei der ähnlich constituirten Phenacylzimmtsäure¹⁶⁾.

Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure verwandelt die Säure in ein gelbes Lacton vom Schmelzp. $60-63^0$, welches sich beim Umkrystallisiren leicht zersetzt. Dasselbe wurde nicht näher untersucht. Offenbar liegt α -Benzal- γ^2 -angelicalacton vor.

Benzaläpfelsäure,

5 g α -Benzallävulinsäure werden mit Jod und Natronlauge genau so oxydirt und aufgearbeitet, wie es für die Darstellung der Anisensäure oben beschrieben ist. Man erhält 4,6 g Jodoform und 1,65 g rohe Benzaläpfelsäure. Aus nicht zu viel

¹³⁾ Erdmann, diese Annalen **258**, 132; Henke, Inaug.-Dissert.

¹⁴⁾ Diese Annalen **254**, 189.

¹⁵⁾ loc. cit. 190.

¹⁶⁾ Diese Annalen **306**, 159.

Wasser bildet sie weisse Krusten vom Schmelzp. 173° (Zersetzung, vorher Erweichen), die gegen Permanganat zwar ungesättigt sind, aber nicht ganz momentan reduciren.

I. 0,1688 g gaben 0,3655 CO₂ und 0,0749 H₂O.

II. 0,2351 g „ 0,5105 CO₂ „ 0,0970 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₁ H ₁₀ O ₅	I.	II.
C	59,46	59,05	59,22
H	4,50	4,91	4,58

Aus der dunklen, schmierigen Chloroformmutterlauge lässt sich nichts mehr gewinnen.

Benzaläpfelsäure wird mit ihrem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure übergossen. Unter gelinder Erwärmung geht die Säure allmählich in Lösung. Man fällt mit Wasser, nimmt mit Aether auf und entsäuert gründlich mit Sodalösung, die etwas Acetylbenzaläpfelsäure aufnimmt. Der Aetherrückstand wird aus Ligroin mit sehr wenig Benzol umkrystallisirt. Prächtige weisse Nadeln, Schmelzpunkt 116,5—117°, die schon beim Erwärmen mit Wasser sich in Acetylbenzaläpfelsäure verwandeln und durch Alkalien glatt in Benzaläpfelsäure übergehen.

0,1611 g gaben 0,3733 CO₂ und 0,0602 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₁₀ O ₅	
C	63,41	63,19
H	4,06	4,15

Dibenzallävulinsäure.

5 g *A*²-Angelicalacton und 5 g Benzaldehyd in 50 ccm Methylalkohol wurden in 50 ccm methylalkoholisches Kali (entsprechend 3,75 g Kali) unter Umrühren eingetropft, wobei die Flüssigkeit sich unter gelinder Erwärmung rothgelb färbte.

Man verdünnt mit Wasser, äthert aus, säuert an und äthert wieder aus.

Der saure Aetherextract hinterbleibt als hellgelbes Oel, das mit 500 ccm Wasser gekocht, fest wird. Aus dem Wasser setzen sich beim Erkalten neben Oel nur geringe Mengen Krystalle ab. Der ungelöste Rückstand krystallisirt aus Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln, die unter vorherigem Erweichen unscharf von 175—178° schmelzen. Die Analyse ergab eine *Dibenzallävulinsäure*.

0,2052 g gaben 0,5840 CO₂ und 0,1032 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₈ H ₁₆ O ₃	
C	78,08	77,62
H	5,48	5,59

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure mit rothgelber Farbe, die nach einiger Zeit in ein schönes Roth übergeht. Sie ist bestimmt verschieden von einer $\beta\delta$ -Dibenzallävulinsäure vom Schmelzp. 145—146°, die Erdmann und Henke¹⁷⁾ aus β -Benzallävulinsäure mit Benzaldehyd durch alkalische Condensation erhalten haben. Dieselbe giebt mit Schwefelsäure auch eine ganz andere Färbung, ein blaustichiges Roth mit sehr starker Fluorescenz.

In unserer Dibenzallävulinsäure dürfte ein Benzaldehydrest in α -Stellung eingetreten sein, die Stellung des anderen ist zweifelhaft. Da die Säure vorläufig kein Interesse bietet, wurde auf die weitere Untersuchung verzichtet.

Darstellung von Δ^1 -Angelicalacton aus Δ^2 -Angelicalacton.

1) *Mit Bromwasserstoffsäure.* Man erhitzt Δ^2 -Lacton mit 5—8 pC. trockenem bromwasserstoffsauem Diäthylanilin 20 bis 40 Stunden auf dem Wasserbade und destillirt dann unter vermindertem Druck. Unter 12 mm Druck beginnt die Flüssigkeit gegen 70° zu sieden und etwa die Hälfte des angewandten

¹⁷⁾ Erdmann, diese Annalen **258**, 133; Henke, Inaug.-Dissert. Halle 1891.

Lactons geht als Δ^1 -Lacton zwischen 84° und 88° über. Der höher siedende Antheil ist gering, im Kolben bleibt ein zäher Rückstand. Der Vorlauf besteht ebenfalls wesentlich aus Δ^1 -Lacton und kann durch Kochen mit Wasser¹⁸⁾ vom Δ^2 -Lacton befreit werden. Das überdestillirte Lacton ist zwar frei von Stickstoff, aber nicht ganz halogenfrei, es muss daher nochmals über Calciumcarbonat destillirt werden, oder besser kocht man es ebenfalls mit Wasser und ein wenig kohlen-saurem Kalk.

2) *Mit Triäthylamin.* Piperidin und Diäthylamin sind nicht sehr geeignet zur Umlagerung des Δ^2 -Lactons, weil sie sich zu schnell damit verbinden. Dagegen gelingt die Reaction leicht mit Triäthylamin, so dass man auf diesem Wege das Δ^1 -Angelicalacton leicht darstellen kann.

50 g Δ^2 -Angelicalacton werden mit 10—15 Tropfen Triäthylamin drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann verdünnt man die gelb gewordene Flüssigkeit mit Aether und schüttelt zur Entfernung desamins mit verdünnter Schwefelsäure, die mit Natriumsulfat gesättigt ist, zur Entfernung von Säuren mit concentrirter Kaliumcarbonatlösung. Der über Chlorcalcium getrocknete Aetherrückstand wird im Vacuum fractionirt. Dabei werden 1,5 g Vorlauf von 64 — 80° bei 15 mm Druck erhalten, von 80 — $88,9^\circ$ gehen einige Gramm fast reines und bei 89° circa 30 g ganz reines Δ^1 -Angelicalacton über. Im Kolben bleibt bei der ersten Destillation ein zäher, mit Aether nicht mischbarer Rückstand.

Der Vorlauf lässt sich durch Anilin leicht mit Anisaldehyd zu Anisenyangelicalacton condensiren, erhält also reichlich Δ^2 -Lacton. In dem bei 89° siedenden Antheil ist kein Δ^2 -Lacton nachweisbar, er stimmt in allen Punkten mit Wolff's β -Angelicalacton überein. Ammoniakalisch-alkalische Silberlösung wird, wie von dem Isomeren, stark reducirt, mit alkoholischem Kali tritt tief orangerothe Färbung auf.

¹⁸⁾ Wolff, diese Annalen **229**, 256.

Durch Anilin lässt sich Δ^2 -Angelicalacton nicht in Δ^1 -umlagern, durch Ammoniumacetat bei vierstündigem Erhitzen nur in geringem Maasse.

Partielle Umlagerung von Δ^1 -Angelicalacton in Δ^2 .

Erhitzt man reines, von dem Isomeren freies Δ^1 -Angelicalacton mit Triäthylamin gerade, wie bei der Umlagerung von Δ^2 - in Δ^1 -, so beobachtet man bei der Aufarbeitung auch genau die gleichen Erscheinungen. Man erhält einen kleinen Vorlauf, welcher durch Anilin mit Anisaldehyd condensirbar ist, also Δ^2 -Lacton enthält, die Hauptmenge des Destillats ist Δ^1 -Lacton und im Kolben bleibt wieder der zähe Rückstand.

Es wird also durch Triäthylamin aus beiden Lactonen dasselbe Gemisch mit überwiegender Δ^1 -Form erhalten.

Erhitzen auf dem Wasserbade allein, ohne Triäthylamin-zusatz, lagert das Δ^1 -Lacton nicht partiell rückwärts um.

Condensationsversuche mit Δ^1 -Lacton.

Versucht man das Lacton durch *Anilin*, d. h. eine nicht umlagernde Basis, mit Anisaldehyd in gleicher Weise wie das Δ^2 -Lacton zu condensiren, so krystallisirt das Reactionsproduct nicht und löst sich bis auf eine minimale braune Schmiere, in welcher kein Condensationsproduct nachweisbar ist, glatt in verdünntem Bisulfit. Wie zu erwarten, findet also keine Condensation statt.

Dagegen gelingt, wie ebenfalls zu erwarten¹⁹⁾, die Condensation mit den umlagernd wirkenden Basen Diäthylamin und Triäthylamin. Man erhält *Anisenyangelicalacton*, aber in etwas geringerer Ausbeute, als mit Δ^2 -Lacton. Auch mit dem schwach umlagernd wirkenden Ammoniumacetat lässt sich unter Zusatz von Methylalkohol die Condensation mit schlechter Ausbeute bewerkstelligen.

¹⁹⁾ Vergl. auch Abhandlung 15.

Annalen der Chemie 319. Bd.

3—5 g Δ^1 -Lacton in 100 cem Wasser werden bei 0° in dem früher²⁰⁾ beschriebenen Apparate mit der für ein At. Sauerstoff berechneten Menge fünfprocentiger Permanganatlösung, die gleichviel Magnesiumsulfat enthält, oxydirt. Da die Flüssigkeit bei dem heftigen Rühren stark schäumt, setzt man einige Tropfen Alkohol zu. Nach beendeter Oxydation erwärmt man, um das Mangansuperoxyd filtrirbar zu machen, dampft das Filtrat fast zur Trockne ein und macht mit Schwefelsäure schwach tropäolinsauer. Dann setzt man so viel entwässertes Natriumsulfat zu, dass alles Wasser gebunden wird, und zieht die trockne, feingepulverte Masse wiederholt mit Essigäther aus. Derselbe hinterlässt einen bräunlichen Syrup, aus dem sich das Dioxyvalerolacton im Vacuum allmählich abscheidet. Dasselbe wird auf Thon getrocknet und aus Essigester umkrystallisirt, bis es vacuumtrocken den constanten Schmelzp. 100° zeigt. Schöne farblose Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Essigester leicht löslich sind. Die wässrige Lösung reagirt in der Kälte auf Lackmus neutral, in der Hitze schwach sauer. Ausbeute nur 14 pC., Vermehrung des Permanganats setzt sie noch herunter.

0,1620 g gaben 0,2685 CO₂ und 0,0930 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₇ H ₈ O ₄	
C	45,45	45,20
H	6,06	6,38

Mit Baryt erhält man ein Baryumsalz, welches beim Verdampfen der Lösung als allmählich fest werdender Syrup hinterbleibt. Einmal ausgeschieden, ist es in Wasser schwerer, aber immer noch leicht löslich. Macht man die Trioxyvaleriansäure daraus mit Salzsäure frei, so lässt sich dem beim Verdunsten

²⁰⁾ Diese Annalen **308**, 341.

im Exsiccator bleibenden Rückstande wieder Dioxyvalerolacton entziehen, das durch Krystallform, Schmelzpunkt und Mischprobe identificirt wurde.

Die ziemlich concentrirte Lösung des Baryumsalzes giebt mit Silbernitrat keine Fällung. Auf die Analyse von Salzen der Trioxyvaleriansäure wurde daher, bei der Schwierigkeit, grössere Materialmengen zu beschaffen, verzichtet.

Die alkalische Lösung des Lactons reducirt ammoniakalisches Silber nicht. Wenn sich das Dioxy lacton von einem Δ^2 - oder Δ^3 -Angelicalacton ableitete, hätte es die Formel

die beide allerdings schon durch seine Beständigkeit ausgeschlossen sind. Es gäbe dann durch Alkali eine Oxylävulin säure,

$\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ oder $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$, die beide als α -Oxyketone Silber reduciren würden.

Diacetat. Das Dioxy lacton wird von Acetylchlorid in gelinder Wärme leicht angegriffen. Man spült mit absolutem Aether in ein Schälchen und lässt im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure eintrocknen. Das zurückbleibende Acetat schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei $94-95^\circ$. Farblose Nadelchen, leicht löslich in Benzol und heissem Wasser, etwas schwerer in Alkohol.

0,2075 g gaben 0,3818 CO_2 und 0,1088 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$	
C	50,00	50,17
H	5,56	5,83