Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität
Straßburg.

Ueber einige Abkömmlinge der Lävulinsäure;

von *Ludwig Wolff* *).

(Eingelaufen den 23. Mai 1885).

Bei meinen Versuchen über die Darstellungsweise des Valerolactons aus Lävulinsäure beobachtete ich, wie bereits früher **) mitgetheilt wurde, daß bei jedesmaliger Destillation von Lävulinsäure sich eine kleine Menge in Wasser schwer löslichen neutralen Oels bildete, welches sich gegen kohlensaure Alkalien wie die Lactone verhielt und deshalb von der beigemengten Säure leicht getrennt werden konnte. Nachdem meine damals begonnenen Arbeiten abgeschlossen waren, nahm ich die nähere Untersuchung dieses Oels wieder auf und im Folgenden theile ich die erhaltenen Resultate mit.

Es zeigte sich, daß die Lävulinsäure bei gewöhnlicher Destillation auffallend leicht Zersetzungen erleidet, deren Hauptproduct aus zwei isomeren, neutral reagirenden Verbindungen von der Formel $C_5H_6O_2$ besteht, welche sich im Destillat neben unveränderter Lävulinsäure vorfinden. Bei sehr langsam geleiteter Destillation in zweckmäfsig abgeänderten Destillirkölbchen erfolgt die Zersetzung fast vollständig; das Destillat besteht dann aus zwei Schichten, von denen die obere hauptsächlich das gebildete Wasser, die untere die beiden neuen Körper enthält. In der Destillirkugel bleibt ein braunes, beim Erkalten erstarrendes Harz zurück.

*) Habilitationsschrift, der mathematischen und naturwissenschaftlichen Facultät der Universität Straßburg vorgelegt.

) Diese Annalen **216, 52.

Die neutralen Verbindungen haben, wie bereits erwähnt, die Zusammensetzung $C_5H_6O_2$ und sind durch Austritt eines Moleculs Wasser aus einem Molecul Lävulinsäure entstanden. Ich fasse dieselben als ungesättigte Lactone auf, die 2 At. Wasser weniger enthalten als das Valerolacton, für das ich die Constitution :

früher *) nachgewiesen habe. Analog der Bildungsweise desselben aus der normalen γ -Oxyvaleriansäure durch Abspaltung von Wasser lassen sich nun die beiden ungesättigten Lactone aus einer γ -Oxyangelicasäure entstanden denken, und ich gebrauche dementsprechend im Folgenden die Namen α - und β -Angelicalacton, indem ich mit α die bei 167° siedende, mit β die bei 208 bis 209° siedende Verbindung bezeichne.

Die relativen Mengen der beiden neutralen Producte ändern sich mit den Destillationsbedingungen, und es sei gleich hier bemerkt, daß nur die β -Verbindung als primär gebildet erscheint, während das α -Angelicalacton erst einer Umlagerung der ersteren bei der Destillation seine Entstehung verdankt.

Diese kurzen einleitenden Bemerkungen sind der leichteren Uebersichtlichkeit halber vorangestellt, um die Klasse, welcher die zu beschreibenden Körper angehören und die die für dieselben eingeführten Namen anzugeben; die Gründe, welche mich zu der oben entwickelten Ansicht über die Natur dieser Verbindungen führten, sind am Schluß dieser Abhandlung niedergelegt.

Darstellung und Eigenschaften des α -Angelicalactons.

Zu diesen Versuchen wurde anfänglich reine feste Läu-

*) Diese Annalen **208**, 104.

linsäure verwendet, die ich in der früher *) beschriebenen Weise dargestellt hatte; erst nachdem ich den Gang der Reaction und die dabei entstehenden Producte kennen gelernt hatte, benutzte ich Lävulinsäure, wie sie durch Ausschütteln der salzsauren Lösung mit alkoholfreiem Aether und darauf folgende Destillation gewonnen wird. Diese Säure, von 235 bis 252° destillirend, läßt sich ebenso gut verwenden wie gereinigte und ist wegen der viel einfacheren Darstellung vorzuziehen **).

Die Versuche, bei denen es gelang, aus 20 g Lävulinsäure ungefähr 10 g wasser- und säurefreies Lacton zu erhalten, wurden folgendermaßen ausgeführt :

In einem Destillirkölbchen, dessen seitliches Abflußrohr 8 cm von der Kugel entfernt ist, werden 15 bis 20 g Lävulinsäure ohne Drahtnetz mit kleiner Flamme in schwachem Sieden erhalten, so daß der größte Theil des Dampfes sich an den Gefäßswänden wieder verdichtet und nur die leicht flüchtigen Zersetzungsproducte überdestilliren. Während dieser Operation, welche drei bis vier Stunden beansprucht, färbt sich die Säure dunkler, und in dem Maße, in dem die Zersetzung fortschreitet, nimmt die anfänglich nur unbedeutende Kohlensäureentwicklung beträchtlich zu, bis endlich im Kölbchen eine schwarzbraune, flüssige, beim Erkalten erstarrende Harzmasse zurückbleibt, die ungefähr 6 g wiegt. Aufser Kohlensäure entsteht kein gasförmiges Product. Das Destillat ist zweischichtig ;

*) Diese Annalen 208, 104.

**) Bezüglich des Siedepunktes der Lävulinsäure, den Tollens anfänglich bei 260°, später in Uebereinstimmung mit Conrad bei 289° angab, möchte ich erwähnen, daß die genaue Siedepunktsbestimmung einer Verbindung, die sich während der Destillation zersetzt, natürlich unmöglich ist. Trotzdem gelangtes bei rascher Destillation einer nicht zu großen Menge reiner Säure ungefähr $\frac{2}{3}$ derselben constant bei 245 bis 246° überzudestilliren.

oben schwimmt das aus der Lävulinsäure abgespaltene Wasser, unten befindet sich das Gemenge der beiden Lactone, von denen unter den angegebenen Destillationsbedingungen die α -Verbindung vorherrscht. Das Destillat enthält noch etwas Lävulinsäure und zwei leichtflüchtige Säuren in sehr geringer Menge, auf die ich später zurückkommen werde.

Zur weiteren Verarbeitung wird das erhaltene Oel mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kalium durchgeschüttelt, die oben schwimmende Oelschichte sofort abgehoben und mit Wasser so lange gewaschen, bis das letzte Waschwasser völlig neutral reagirt. Das von beigemengtem Wasser getrübte Oel wird dann sofort durch ein trockenes Faltenfilter in ein Destillirkölbchen filtrirt und fractionirt. Der alkalischen Flüssigkeit und dem Waschwasser läßt sich durch ein- bis zweimaliges Ausschütteln mit Aether das gelöste Lacton entziehen.

Bei der Destillation geht bis 160° das gelöste Wasser und obiges Lacton über. Während das Thermometer langsam auf 185° steigt, destillirt der größte Theil als hellgelb gefärbte Flüssigkeit über, ein kleiner Rest siedet bis gegen 200° ; im Kölbchen bleibt ein brauner Rückstand, der beim Erhitzen verkohlt und übelriechende Dämpfe ausstößt. Unterwirft man nun das von 160 bis 200° überdestillirte Product der fractionirten Destillation, so verschwinden die von 175 bis 200° siedenden Theile, und man erhält bald zwei Hauptproducte, von denen das eine von 165 bis 170° , das andere bei 200 bis 210° siedet. Aber auch letzterer Theil zeigt keinen constanten Siedepunkt; das Thermometer fällt bei jeder Destillation, bis schließlich die Gesamtmenge bei 165 bis 170° überdestillirt, während Producte, über 210° siedend, nicht erhalten wurden. Mit dieser Destillation sind bemerkenswerthe Verluste verbunden, da bei jedesmaligem Destilliren etwas harzige Masse im Kölbchen zurückbleibt.

Aus der bei 165 bis 170° siedenden Flüssigkeit läßt sich leicht durch Destillation völlig reines α -Angelicalacton vom Siedepunkt 166,5 bis 168° gewinnen; die Analyse führte zu folgenden Werthen :

- I. 0,2885 g gaben 0,6461 CO_2 , entspr. 0,1762 C, und 0,1587 H_2O , entspr. 0,0176 H.
 II. 0,2032 g gaben 0,4567 CO_2 , entspr. 0,1245 C, und 0,1122 H_2O , entspr. 0,0124 H.

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	61,22	61,07	61,29
H	6,12	6,10	6,12.

Drei Dampfdichtebestimmungen, nach dem Verfahren von V. Meyer im Paraffinbad ausgeführt, gaben Zahlen, die für die einfache Formel $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$ passen.

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$		Gefunden	Versuchstemp.	Substanz
	I.	3,61	197°	0,0810 g
3,39	II.	3,62	199°	0,1063
	III.	3,98	223°	0,0935.

Das Lacton in ganz reinem Zustande ist eine wasserhelle, völlig neutral reagirende Flüssigkeit, die sich nach einigen Tagen gelb färbt, einen angenehmen Geruch und bitteren Geschmack hat. Es siedet unter sehr geringer Zersetzung bei 167°, doch destillirt es meist bei 166,5 bis 168° über und ist dann, wie die erste Analyse zeigt, schon völlig rein. Bei 0° erstarrt es zu langen weissen Nadeln, bei sehr langsamer Abkühlung krystallisirt es in grossen sechsseitigen, sehr spröden Prismen, die in der Capillare bei 18 bis 18,5° schmelzen. Diese Krystalle sind nicht hygroskopisch und verflüchtigen sich in offenen Gefässen ausserordentlich rasch. Mit Wasserdämpfen ist das Lacton unter theilweiser Zersetzung leicht flüchtig; von den gewöhnlichen Lösungsmitteln wird es leicht aufgenommen, jedoch es bedarf bei 15° die 20- bis 22 fache Menge Wasser um sich völlig klar zu lösen, aus der Lösung scheidet

kohlensaures Kalium die unveränderte Verbindung wieder ab. Die grofse Neigung des Lactons, sich mit Wasser zu Lävulinsäure zu verbinden, verursacht die meist schwache saure Reaction desselben, und es lag angesichts dieser leicht erfolgenden Rückbildung nahe, vor der Destillation das Wasser sorgfältig zu entfernen. Ich habe öfters, jedoch stets mit Misserfolg versucht, ob das rohe Lacton nicht mit einem der gebräuchlichen Salze entwässert werden könne; einerseits wollte mir aber das vollständige Entwässern größerer Mengen niemals gelingen, andererseits ertheilten selbst Spuren in dem Lacton gelöster Salze der Flüssigkeit bei der Destillation alsbald eine dunkle Farbe. Das Thermometer stieg langsam auf 210° , dann unter plötzlich eintretender Zersetzung des Kolbengehalts rasch auf 270° und es blieb über die Hälfte des Products als gallertartige Masse im Destillirkölbchen zurück. Offenbar hat man es hier mit einer Polymerisation zu thun.

Darstellung und Eigenschaften des β -Angelicalactons.

Bei den unter den verschiedensten Bedingungen angestellten Destillirversuchen beobachtete ich, dafs die Quantitäten, welche nach Entfernung der Säure unter und über 185° siedeten, unter einander aufserordentlich differirten. Je rascher die Destillation vorgenommen wurde, desto größer war die relative Menge einer gegen 200° siedenden neutralen Flüssigkeit; diese Thatsache, sowie die Beobachtung, dafs der Siedepunkt letzteren Products bei fortgesetzter Destillation immer niedriger wurde und zuletzt mit dem des α -Angelicalactons zusammenfiel, während über 200° siedende Antheile in bemerkenswerther Menge nicht erhalten wurden, liefsen auch eine Zersetzung oder Umlagerung während der Destillation vermuthen. Diese Ansicht hat sich denn auch bei der näheren Untersuchung bestätigt.

Werden die von 185 bis 210° siedenden Theile weiter destillirt, so erhält man unter grofsen Verlusten ein wasserhelles, völlig neutral reagirendes Oel, welches bei 205 bis 208° überdestillirt und nach der Analyse mit dem α -Angelicalacton isomer ist.

- I. 0,2990 g gaben 0,6728 CO₂, entspr. 0,18349 C, und 0,1623 H₂O, entspr. 0,0180 H.
 II. 0,2077 g gaben 0,4681 CO₂, entspr. 0,1276 C, und 0,1175 H₂O, entspr. 0,0130 H.

	Berechnet für C ₈ H ₈ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	61,22	61,36	61,43
H	6,12	6,03	6,28.

Diese Verbindung erstarrt bei — 15° nicht und löst sich in 5 bis 6 Th. Wasser klar auf. Sie besitzt keinen constanten Siedepunkt, sondern lagert sich beim Destilliren in das niedriger siedende α -Angelicalacton um.

Obgleich die Analyse und die erwähnten physikalischen Eigenschaften keinen Rückschluss auf die völlige Reinheit des Products gestatteten, so habe ich letzteres doch zu Versuchen benutzt, welche mich sowohl überzeugten, dass die analysirte Verbindung ein Gemenge von α - und β -Angelicalacton war, als auch mir den Weg zur Gewinnung völlig reinen β -Angelicalactons ebneten.

Als geeignetes Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung empfiehlt sich das folgende :

25 bis 30 g Lävulinsäure werden in einem Destillirkölbchen, dessen Abflusrohr 4 cm von der Kugel entfernt ist, während 1½ bis 2 Stunden so langsam überdestillirt, dass etwas weniger als die Hälfte der angewandten Säure sich im Destillat unverändert vorfindet; dies zu treffen, ist natürlich Uebungssache. Das homogene Destillat wird nun in gleicher Weise behandelt, wie ich es bei der α -Verbindung

beschrieben habe, und im Vacuum destillirt. Bei einem Druck von 25 mm geht von 48 bis 65° hauptsächlich α -Angelicalacton über, dessen Siedepunkt unter diesen Bedingungen bei 52° liegt; die Fraction 65 bis 72° enthält ein wechselndes Gemenge der beiden Lactone, während von 72 bis 90° hauptsächlich β -Angelicalacton überdestillirt. Im Kölbchen bleibt ein braunes dickes Oel, das viel Lävulinsäure enthält. Werden die einzelnen Destillate der fractionirten Destillation unterworfen, so erhält man endlich zwei Hauptproducte, von denen das eine bei 51°, das andere von 78 bis 82° siedet. Ersteres ist reines α -Angelicalacton, letzteres nahezu reines β -Angelicalacton, dessen Quantität bei gut gelungener Operation das Dreifache von dem Gewicht der α -Verbindung erreicht.

Sehr einfach und mühelos gestaltet sich die Darstellung des β -Lactons, wenn man das Verhalten der beiden Lactone gegen Wasser zu Hülfe nimmt. Wie ich später zeigen werde, verwandelt sich das α -Angelicalacton durch heißes Wasser quantitativ in Lävulinsäure, während das β -Lacton gegen Wasser sehr beständig ist. Man übergießt zu diesem Zweck die bei 72 bis 90° siedende Flüssigkeit mit dem drei- bis vierfachen Gewicht Wasser und kocht 4 Stunden am Rückflusskühler; aus der mit kohlensaurem Calcium neutralisirten Lösung wird dann mit Aether das unveränderte Lacton ausgeschüttelt, das nach dem Verdunsten des Aethers als hellgelb gefärbtes Oel zurückbleibt und bei einem Druck von 25 mm bei 83 bis 84° völlig constant siedet.

Eine Analyse gab folgende Zahlen :

0,2035 g gaben 0,4568 CO₂, entspr. 0,1246 C, und 0,1116 H₂O, entspr. 0,0124 H.

	Berechnet für C ₆ H ₆ O ₄	Gefunden
C	61,22	61,22
H	6,12	6,09.

Zwei Dampfdichtebestimmungen, wie früher ausgeführt, ergaben die Formel $C_6H_8O_2$ *).

Berechnet für $C_6H_8O_2$	Gefunden	Vers. Temp.	Substanz
3,39	I. 3,47	235°	0,0679
	II. 3,97	254°	0,1085.

Diese Verbindung ist also mit dem α -Angelicalacton metamer. Sie stellt eine wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit vor, die bei -17° nicht erstarrt und sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt. Die wässrige Lösung reagirt vollkommen neutral und kohlen-saures Kalium scheidet daraus die Verbindung unverändert wieder ab. Das specifische Gewicht wurde bei $0^\circ = 1,1084$ gefunden. Unter 25 mm Druck siedet sie ohne jede Zersetzung bei 83 bis 84° , unter 751 mm bei 208 bis 209° , wobei sich ein kleiner Theil in das α -Angelicalacton verwandelt und stets braune harzige Rückstände bleiben.

Um diese öfters erwähnte Umlagerung durch einen entscheidenden Versuch nachzuweisen, wurden 2 g reines Lacton — Siedepunkt 83 bis 84° bei 25 mm — aus einer Destillir-kugel rasch in eine andere destillirt. Sofort stieg das Thermometer auf 207° und fast Alles ging bei 208 bis 209° über; es wurde nun wieder in die erste Kugel u. s. f. destillirt und dabei ein stetes Fallen des Thermometers beobachtet, bis schliesslich eine Flüssigkeit — 0,6 g — vom Siedepunkt

*) Ich gebe gerne zu, daß diese Bestimmungen nicht den erforderlichen Grad der Sicherheit besitzen, um aus ihnen allein die einfache Formel $C_6H_8O_2$ endgültig ableiten zu können. Immerhin halte ich diese Formel für den richtigen Ausdruck, weil die Zahlen wohl höher ausgefallen wären, wenn der Verbindung ein größeres Moleculargewicht zukäme. Daß aber die Umlagerung in die isomere α -Verbindung quantitativ erfolgte, ist recht unwahrscheinlich, da das analysirte Product vom Siedepunkt 205 bis 208° größtentheils aus β -Angelicalacton besteht. Ueberdies sprechen die Reactionen der Verbindung sehr zu Gunsten der einfachen Formel.

168 bis 175° erhalten wurde, welche leicht erstarrte — Schmelzpunkt der Krystalle bei 17 bis 19° — und alle Eigenschaften des α -Angelicalactons besafs.

Das β -Angelicalacton hat keine besonders charakteristischen physikalischen Eigenschaften, die unmittelbar die Reinheit desselben anzeigen, selbst die Analyse bietet wegen der Metamerie der beiden Lactone keinen Anhaltspunkt. Sieht man von der unter den gegebenen Bedingungen recht mühsamen Siedepunktsbestimmung ab, so bleibt als Kriterium für die Reinheit hauptsächlich das chemische Verhalten der beiden Lactone gegen Wasser, da ja nur das α -Angelicalacton als Verunreinigung in Betracht kommt. Ist letzteres selbst in kleinster Menge zugegen, so wird es bei vorsichtigem Wasserzusatz als Oel ausgefällt, das eine leicht wahrnehmbare Trübung veranlafst und die Lösung reagirt schon nach 3- bis 4 stündigem Stehen sauer. β -Angelicalacton behält auch nach tagelangem Stehen mit Wasser seine neutrale Reaction.

Zu den folgenden Versuchen wurden die beiden Lactone im Zustand völliger Reinheit verwendet.

Einwirkung von Barytwasser auf α -Angelicalacton.

Giefst man das Lacton in eine concentrirte klare Barytlösung ein, so löst es sich beim Umschütteln unter Wärmenbindung sofort auf, indem die Lösung eine rothe, später gelbe Farbe annimmt. Nach 6 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur konnte der alkalischen Lösung mittelst Aether Nichts mehr entzogen werden. Nachdem der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt war, blieb beim Eindampfen der Lösung ein hellgelber Syrup zurück, der im Exsiccator zu einer amorphen Masse erstarrte; aus der concentrirten wässerigen Lösung fällte salpetersaures Silber einen dicken weissen Niederschlag, der, aus siedendem Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt, sich in seideglänzende,

zweiseitig zugespitzte Nadeln verwandelte, welche sofort als lävulinsaures Silber erkannt wurden. Eine Analyse bestätigte, dafs dieses Salz vorlag.

0,2274 g des über H_2SO_4 bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes gaben 0,224 CO_2 , entspr. 0,0613 C, 0,0632 H_2O , entspr. 0,0070 H, und 0,1097 Ag.

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{Ag}$	Gefunden
C	26,91	26,95
H	3,14	3,08
Ag	48,43	48,24.

Die aus dem Salz und den Mutterlaugen freigemachte und mit Aether ausgeschüttelte Säure schmolz bei 31° und hatte alle Eigenschaften der Lävulinsäure; ihre Menge war der berechneten gleich.

Das Lacton verwandelt sich also bei gewöhnlicher Temperatur mit Barytwasser quantitativ in lävulinsaures Baryum.

Einwirkung von Barytwasser auf β -Angelicalacton.

Wird eine concentrirte wässrige Lösung des Lactons in überschüssiges kaltes Barytwasser eingetragen, so nimmt das Ganze eine vorübergehende rothe Färbung an und nach 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nimmt Aether aus der alkalischen Flüssigkeit Nichts auf. Ebenso verfahrend, wie es beim vorhergehenden Versuch beschrieben wurde, erhält man ein amorphes Barymsalz, das wie dort in das Silbersalz übergeführt wurde. Letzteres krystallisirte aus heissem Wasser in den für lävulinsaures Silber so charakteristischen Formen und gab bei der Analyse eine dementsprechende Zahl :

0,1964 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0,0949 Ag.

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{Ag}$	Gefunden
Ag	48,43	48,32.

Um zu sehen, ob auch hier die Umsetzung des Lactons in lävulinsaures Baryum quantitativ verläuft, wurde der Versuch mit 3 g der Verbindung wiederholt, das erhaltene Baryumsalz mit Salzsäure zersetzt und der Lösung die Säure mittelst Aether entzogen; nach dem Verdunsten des letzteren blieben 3,2 g eines dicken hellgelben Oels zurück, das nach längerem Verweilen im Exsiccator ungefähr zur Hälfte krystallinisch erstarrte. Die Krystalle besaßen den Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften der Lävulinsäure. Ob der syrupförmige Theil eine von Lävulinsäure verschiedene Säure ist, konnte bis jetzt nicht ermittelt werden.

Einwirkung von Ammoniak auf α -Angelicalacton.

Unter den gleichen Erscheinungen wie Barytwasser wirkt eine concentrirte wässrige Ammoniaklösung auf das Lacton ein, es wird dabei Wärme frei und man erhält eine trübe gelbe Flüssigkeit, die an Aether Nichts abgibt

Im Exsiccator trocknete die Lösung zu einem Syrup ein, der nach einigen Tagen völlig erstarrte. Die Masse wurde mehreremal aus siedendem Chloroform, dem einige Tropfen Alkohol zugegeben waren, umkrystallisirt und so ein schönes weißes, aus sechsseitigen Täfelchen bestehendes Präparat erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 107 bis 108° lag.

Die Analyse gab diese Verbindung als ein einfaches Additionsproduct $C_5H_8O_2.NH_3$ zu erkennen, das, wie im Folgenden gezeigt wird, das Amid der Lävulinsäure ist.

0,1729 g gaben 0,3329 CO_2 , entspr. 0,0908 C, und 0,1229 H_2O , entspr. 0,0135 H.

0,1967 g gaben 21,4 mm N bei 16,5° und 746 mm Druck.

	Berechnet für $C_5H_8O_2.N$	Gefunden
C	52,17	52,51
H	7,82	7,85
N	12,17	12,40.

Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol, schwer in Chloroform, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff; aus sehr feuchter Luft nehmen sie etwas Wasser auf, das im Exsiccator alsbald wieder abgegeben wird. Aus wässriger Lösung erhält man die Verbindung in gut ausgebildeten Prismen mit aufgesetzter Pyramide, aus Chloroform meist in 6seitigen Blättchen. Diese sintern, in der Capillare erhitzt, bei 100° zusammen und schmelzen dann bei 107 bis 108° unter theilweiser Zersetzung zu einer klaren Flüssigkeit. Letztere erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse, welche sich bei abermaligem Erhitzen bereits gegen 80° verflüssigt.

Man kann sich leicht überzeugen, dafs während des Schmelzens eine Zersetzung stattfindet, wenn man 1 bis 2 g des über Schwefelsäure getrockneten Präparats in einem engen Reagensglas mittelst Paraffinbad gerade zum Schmelzen erwärmt. Dabei setzt sich an dem kälteren Theil des Glases ein leichter Beschlag an, der sich rasch vermehrt und bei Steigerung der Temperatur bis gegen 135° in einzelne, sehr schwach alkalisch reagirende Tropfen — offenbar Wasser — verwandelt, während zahlreiche Dampfblasen aus der Schmelze aufsteigen. Nach einiger Zeit hört die Gasentwicklung auf, sie beginnt aber wieder, sobald die Temperatur des Bades über 140° steigt und es resultirt schliesslich ein rothes, hygroskopisches, in Wasser leicht lösliches Product von campherartigem Aussehen, das bis jetzt nicht weiter untersucht wurde.

Sowohl Natronlauge als auch verdünnte Salzsäure spalten bei gewöhnlicher Temperatur das Additionsproduct in Ammoniak und Lävulinsäure.

Aus seiner wässrigen Lösung, welche völlig neutral reagirt, wird mit kohlensaurem Kalium ein farbloses Oel abgeschieden, das sich nach einiger Zeit in wohlausgebildete Krystalle verwandelt. Letztere zeigen nach dem Umkrystalli-

siren den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften der ursprünglichen Verbindung.

Der gleiche Körper bildet sich, wenn man eine alkoholische Lösung des Lactons mit Ammoniakgas bei 0° sättigt.

Das chemische Verhalten der Verbindung liefs in ihr das Amid der Lävulinsäure vermuthen und ich habe dasselbe deshalb zum Vergleich dargestellt. Zu diesem Zweck wurde 1 Vol. Lävulinsäureäthylester *) mit 8 Vol. bei 0° gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung 6 bis 7 Stunden auf 100° erhitzt, dann der Alkohol abdestillirt und der Rückstand, ein gelber Syrup, in den Exsiccator gebracht. Es schieden sich bald Krystalle aus, die von der Mutterlauge durch Abpressen zwischen Filtrirpapier befreit und aus Chloroform umkrystallisirt wurden.

Das Product, aus weissen sechsseitigen Blättchen bestehend, hatte die Zusammensetzung des gewünschten Amids.

0,2027 g gaben 0,3907 CO₂, entspr. 0,1065 C, und 0,1417 H₂O, entspr. 0,0157 H.

0,2310 g gaben 24 chem N bei 10° und 753 mm Druck.

	Berechnet für C ₆ H ₈ O ₄ N	Gefunden
C	52,17	52,54
H	7,82	7,74
N	12,17	12,32.

Die Krystalle schmolzen bei 107 bis 108° und zeigten in den physikalischen wie chemischen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit dem aus α-Angelicalacton und Ammoniak erhaltenen Product.

Ammoniak verwandelt also das α-Angelicalacton in Lävulinsäureamid.

*) Es sei hier kurz bemerkt, daß reiner Lävulinsäureäthylester, dessen Siedepunkt bei 203 bis 204° liegt, tagelang zum Sieden erhitzt werden kann, ohne daß derselbe eine bemerkenswerthe Zersetzung erleidet.

Verhalten des α -Angelicalactons gegen Wasser.

Das Lacton, welches bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig Wasser zu lösen vermag, giebt mit dem 20- bis 22 fachen Gewicht Wasser eine klare Lösung, die im Anfang völlig neutral, aber schon nach sehr kurzer Zeit deutlich sauer reagirt. So leicht sich nun auch kleine Mengen Lacton in die Säure verwandeln, so kann man doch noch nach 2 bis 3 Wochen aus der Lösung unverändertes Lacton mit kohlensaurem Kalium abscheiden. Viel rascher erfolgt diese Umwandlung in der Wärme. Es wurden 3 g Lacton mit 20 g Wasser übergossen und am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das Oel löste sich langsam auf und ich erhielt eine gelbe, durch Harzpartikelchen getrübe Flüssigkeit, aus der nach 5stündigem Erhitzen kein Lacton mehr abgeschieden werden konnte. Nach dem Eindampfen der sauren Lösung blieb ein gelber Syrup zurück, der im Exsiccator nach einiger Zeit völlig erstarrte. Die Krystalle schmolzen bei 31,5 bis 33° und hatten alle Eigenschaften der Lävulinsäure. Das Gewicht derselben betrug 3,1 g.

Diese Umwandlung erfolgt unter Aufnahme von Wasser quantitativ im Sinn der Gleichung :

Verhalten des β -Angelicalactons gegen Wasser.

Mit Wasser mischt sich das Lacton in allen Verhältnissen zu einer klaren, neutral reagirenden Flüssigkeit, die auch nach tagelangem Stehen blaues Lackmuspapier nicht verändert.

Auch gegen siedendes Wasser ist das Lacton viel beständiger wie die α -Verbindung, denn es enthielt, wie ein Vorversuch zeigte, eine Lösung von 2 g Lacton in 25 g Wasser nach 5 tägigen Kochen am Rückflusskühler noch grofse Mengen unveränderter Substanz neben wenig Säure.

Zur näheren Untersuchung dieses Verhaltens wurden 2 g Lacton in 25 g Wasser gelöst und 4 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Der nach dem Erkalten mit kohlensaurem Calcium neutralisirten Flüssigkeit wurde mittelst Aether das unveränderte Lacton möglichst vollständig entzogen und letzteres nach dem Abdunsten des Lösungsmittels mit 25 g Wasser 8 Stunden in gleicher Weise erhitzt.

Das beim ersten Versuch gewonnene Calciumsalz wog nach dem Trocknen bei 110° bis zum constanten Gewicht 0,05 g, das beim zweiten Versuch erhaltene 0,11 g.

Die aus dem Calciumsalz freigemachte Säure schmolz bei 31 bis 32°, war demnach Lävulinsäure; das durch Ausschütteln mit Aether wieder gewonnene Lacton siedete unter 25 mm Druck bei 81 bis 83°.

Man ersieht aus den beiden Experimenten, daß die Säurebildung sehr langsam aber gleichmäßig von statten geht und ein Gleichgewichtszustand zwischen Säure und Lacton nicht eintritt.

Verhalten des α -Angelicalactons gegen Brom; Dibromvalerolacton.

Brom wirkt selbst in verdünnter Lösung bei 0° noch so heftig auf das Lacton ein, daß es vortheilhaft ist, die Operation wenigstens im Anfang in einer Kältemischung vorzunehmen.

In einem mit doppelt durchbohrtem Kork versehenen Reagensglas, in das ein Tropftrichter und eine Chlorcalciumröhre einmündeten, wurden 5,7 g Lacton mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff verdünnt und hierzu eine Lösung von 9,3 g Brom — auf 1 Mol. Lacton 2 At. Brom — im doppelten Volumen Schwefelkohlenstoff einfließen gelassen. Die Farbe des Broms verschwindet sofort und das bei der niederen Temperatur auskrystallisirte Lacton löst sich allmählich auf; erst gegen Schluß wird die Einwirkung etwas

langsamer, doch läßt sich das Ende der Reaction an der bleibenden rothen Farbe leicht erkennen, die genau dann auftritt, sobald auf 1 Mol. Lacton 2 At. Brom verbraucht sind. Wenn man mit völlig wasserfreien Materialien arbeitet, so tritt keine Spur Bromwasserstoffsäure auf, aber schon öfteres Oeffnen des Glases genügt, um die Bildung derselben zu veranlassen.

Die gegen das Ende der Reaction ausgeschiedenen Krystalle vermehren sich beim Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs im Vacuum erheblich und es bleibt eine in braune Mutterlauge eingebettete Krystallmasse zurück, die mit etwas Vorsicht aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt werden kann. Eine Brombestimmung der zwischen Filtrirpapier bei niederer Temperatur abgepressten Krystalle gab Zahlen, die für ein Bromadditionsproduct $C_5H_6O_2 \cdot Br_2$ passen.

0,1724 g gaben 0,2466 AgBr und 0,0021 Ag, entspr. 0,10645 Br.

	Berechnet für $C_5H_6O_2Br_2$	Gefunden
Br	62,01	61,75.

Diese mit dem Namen Dibromvalerolacton bezeichnete Verbindung krystallisirt in dicken weissen, äusserst hygroskopischen Nadeln, welche bei 78 bis 81° schmelzen; die außerordentliche Zersetzbarkeit der Verbindung an feuchter Luft erschwert die genaue Schmelzpunktsbestimmung sehr und es ist deshalb möglich, daß unter besonders günstigen Umständen der Schmelzpunkt noch etwas höher gefunden werden kann. Bei Abschluß jeglicher Feuchtigkeit läßt sich das gebromte Lacton unverändert aufbewahren, an der Luft jedoch stößt es dicke Nebel von Bromwasserstoffsäure aus und zerfließt unter Wasseraufnahme (aus der Luft) zu einem farblosen, in Wasser leicht löslichen Oel. Aus der wässerigen Lösung, welche viel freie Bromwasserstoffsäure enthält, kry-

stallisirt im Exsiccator in büschelförmig gruppirten Nadeln eine neue Säure, die Monobromlävulinsäure *).

*) Ich sehe mich genöthigt, hier die Beschreibung einiger Versuche einzuschalten, die gleich beim Beginn dieser Untersuchung in der Absicht ausgeführt wurden, auf irgend eine Weise zu einem gut charakterisirten und leicht zugänglichen Derivat der Lävulinsäure zu gelangen, welches die Erkennung kleiner Mengen der letzteren erleichtern sollte. In der That erreichte ich das Gewünschte, als ich Brom auf Lävulinsäure einwirken ließ; hierbei entsteht fast quantitativ eine Dibromlävulinsäure neben sehr wenig Tribromlävulinsäure. Zur Darstellung dieser Säure verfährt man folgendermaßen:

In eine Lösung von 1 Th. Säure in 3 Th. Chloroform läßt man 3 Th. Brom, mit 1 Th. Chloroform verdünnt, langsam einfließen. Die ersten Tropfen Brom werden oft erst nach 1 Stunde entfärbt; hat die Einwirkung einmal begonnen, so verläuft sie unter stürmischer Bromwasserstoffentwicklung bei 0° sehr schnell und gleichmäßig. Bei Eintritt der rothen Farbe sind auf 1 Mol Säure gerade 4 At. Brom verbraucht. Läßt man das Chloroform im Vacuum verdampfen, so bleibt eine weiße Krystallmasse zurück, die aus einem Gemisch von Aether und Ligroin in langen dünnen Nadeln krystallisirt, deren Reinheit durch die Analyse nachgewiesen wurde.

0,2360 g gaben 0,1877 CO₂ und 0,0510 H₂O.

0,2674 g „ 0,3847 AgBr und 0,0195 Ag.

	Berechnet für C ₅ H ₆ O ₃ Br ₂	Gefunden
Br	58,39	58,63
C	21,89	21,69
H	2,18	2,37.

Nach öfterem Umkrystallisiren schmilzt die Säure bei 114 bis 115°, nachdem sie kurz vorher weich geworden ist; sie erstarrt zwischen 92 und 96°. In Aether und Alkohol ist sie leicht löslich, schwer in Ligroin und in kaltem Wasser.

In den letzten Mutterlaugen befindet sich eine neue, niedriger schmelzende Säure, deren Menge um so größer ist, je höher die Temperatur bei der Bromirung gestiegen war. Diese Säure, welche stets innerhalb 70 bis 80° schmolz, konnte durch Umkrystallisiren von der Dibromlävulinsäure nicht getrennt werden. Da der Bromgehalt des Gemenges auf die Anwesenheit einer höher substituirtten Säure hinwies, so habe ich die unter 100° schmelzenden Theile in einem Kölbchen, an dem ein Kühlrohr angeschmolzen war, in Chloroformlösung mit Brom im Wasserbad

Zur Darstellung dieser Säure wird der gesammte Rückstand, der nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs

erwärmt. Nachdem die Bromwasserstoffentwicklung nachgelassen hatte, wurde das Lösungsmittel verdunstet, worauf die zurückgebliebenen Krystalle abgepresst und aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin umkrystallisirt wurden. Nach der Analyse ist diese Säure Tribromlävulinsäure.

0,2331 g gaben 0,1449 CO_2 und 0,0307 H_2O .

0,1583 g „ 0,2518 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{Br}_3$	Gefunden
C	16,99	16,94
H	1,41	1,45
Br	67,98	67,69.

Die Säure ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln viel leichter löslich wie die Dibromlävulinsäure und krystallisirt daraus in dicken weissen Prismen, die bei 81,5 bis 82° schmelzen, um bei gewöhnlicher Temperatur erst nach Stunden wieder zu erstarren. Wie das erwähnte Gemenge so geht natürlich auch die reine Dibromlävulinsäure mit Brom in dieselbe Tribromlävulinsäure über, welche in eine noch höher substituirte, von mir bis jetzt nicht völlig rein dargestellte Säure übergeführt werden kann.

Die beiden Säuren haben das Gemeinsame, daß sie sich in Ammoniak und den kohlensauen Alkalien unter völliger Zersetzung auflösen; sämmtliches Brom ist sofort als Bromammonium resp. Brommetall vorhanden und kann dann mittelst salpetersauren Silbers nach dem Ansäuern quantitativ bestimmt werden. Dabei entsteht eine Verbindung, die ammoniakalische Silberlösung, welche mit etwas Natronlauge versetzt ist, unter Spiegelbildung reducirt. Auch beim Kochen der wässerigen Lösung findet eine Zersetzung statt, die sich durch Auftreten freier Bromwasserstoffsäure und das Entstehen eines Körpers äußert, der die Nasenschleimhäute in furchtbarer Weise angreift und dessen Geruch lebhaft an den des Acroleins erinnert.

Das Studium dieser Zersetzungsproducte war schon längst in Angriff genommen, als die Abhandlung von Hell und Kehler (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 1981) erschien, welche mir mit der Beschreibung der Dibromlävulinsäure zuvorkamen. Ich habe bisher mit der Publication zurückgehalten, weil eine einfache Beschreibung der Säuren mir zu unwesentlich erschien, und hätte auch diese Note weggelassen, wenn diese Säuren nicht mit der später erwähnten Monobromlävulinsäure in engster Beziehung ständen.

bleibt, mit Wasser tüchtig durchgeschüttelt, wobei sich das Oel unter Wärmeentwicklung auflöst. Mittelst Aether wird dieser Lösung die Säure leicht entzogen, welche nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels alsbald krystallinisch erstarrt und durch Umkrystallisiren aus heissem Schwefelkohlenstoff in weissen Nadeln erhalten wird.

0,2030 g der über H_2SO_4 getrockneten Substanz gaben 0,2291 CO_2 , entspr. 0,06248 C, und 0,0616 H_2O , entspr. 0,00684 H.

0,2070 g gaben 0,1810 AgBr und 0,0101 Ag.

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{Br}$	Gefunden
C	30,76	30,78
H	3,58	3,37
Br	41,02	40,83.

Diese Säure, welche nach der Gleichung :

entstanden ist, wird in der Capillare bei 58° weich, schmilzt bei 59° und erstarrt erst nach längerer Zeit wieder. Von Wasser, Alkohol und Aether wird sie leicht aufgenommen, etwas schwieriger von kaltem Schwefelkohlenstoff.

Beim Kochen der wässerigen Lösung tritt Bromwasserstoffsäure aus dem Molecul heraus, doch macht sich jener bei der Di- und Tribromlävulinsäure beobachtete stechende Geruch nicht bemerkbar. Rascher und quantitativ erfolgt die Herausnahme des Broms beim Uebergiessen der Säure mit Ammoniak oder einer Lösung von kohlensaurem Alkali, und auch hier entsteht eine Verbindung, die ammoniakalische alkalische Silberlösung unter Spiegelbildung reducirt.

Diese Eigenschaften, welche sich bei der Dibromlävulinsäure wiederfinden, ließen auch enge Beziehungen zwischen beiden Säuren vermuthen, und ich habe deshalb versucht, solche experimentell nachzuweisen. Durch Einwirkung von Brom auf Monobromlävulinsäure entsteht in der That glatt

die beschriebene Dibromlävulinsäure vom Schmelzpunkt 114 bis 115°.

Zu einer Lösung von 4 g Monobromlävulinsäure in Chloroform wurden 3,5 g Brom — auf 1 Mol. Säure 2 At. Brom — ebenfalls mit Chloroform verdünnt, einfließen gelassen. Die ersten einfallenden Tropfen ertheilen der Lösung eine rothe Farbe, die bei 0° erst nach einiger Zeit verschwindet. Sobald das Brom einmal eingewirkt hat, erfolgt die weitere Umsetzung ziemlich rasch unter Bromwasserstoffentwicklung. Das Ende der Reaction läßt sich an der bleibenden rothen Farbe erkennen. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt die Dibromlävulinsäure in berechneter Menge als weisse Krystallmasse zurück, die aus Chloroform einmal umkrystallisirt, bei 113 bis 114° schmilzt. Eine Brombestimmung hatte folgendes Resultat :

0,1693 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanzen gaben
0,2195 AgBr und 0,0072 Ag.

	Berechnet für $C_6H_6O_6Br_2$	Gefunden
Br	58,39	58,29.

Aus diesen Versuchen folgt, daß das α -Angelicalacton als ungesättigte Verbindung aufzufassen ist.

Verhalten des β -Angelicalactons gegen Brom.

Diese Versuche, welche noch nicht ganz abgeschlossen sind, wurden genau in der Weise ausgeführt, wie ich es im vorhergehenden Abschnitt beim α -Angelicalacton angegeben habe. Da die Einwirkung des Broms ohne Wärmenentbindung nur langsam von statten geht, so wurden die Agentien — 1 Mol. Lacton auf 2 At. Brom — mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff verdünnt und bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken gelassen. Die rothe Farbe des Broms verschwindet bald und es wurde der Versuch unterbrochen, als die letzten Tropfen des Broms

nach 20 bis 25 Minuten nicht mehr entfärbt worden waren. Es machte sich nur eine geringe Menge Bromwasserstoffsäure beim Oeffnen des Gläschens bemerkbar. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs im Vacuum blieb ein gelb gefärbter dicker Syrup zurück, der bei -17° nicht erstarrte und nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten werden konnte; ich halte denselben für ein Dibromadditionsproduct des Lactons. Er verhält sich gegen Wasser genau wie das kurz vorher beschriebene Dibromvalerolacton, raucht an der Luft und erwärmt sich stark, wenn man ihn mit Wasser tüchtig durchschüttelt; dabei setzt sich am Boden ein dickes, in Wasser ziemlich schwer lösliches Oel ab, das trotz aller Hilfsmittel nicht krystallisiren wollte. Mittelst kalten Wassers wurde dasselbe bis auf einen kleinen harzigen Rückstand in Lösung gebracht und daraus mit Aether wiedergewonnen.

Die letzten Aetherauszüge erstarrten beim Abdestilliren des Lösungsmittels alsbald zu concentrisch gruppirten feinen Nadelchen, welche, abgepresst und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, bei 108 bis 109 $^{\circ}$ schmolzen. Zu einer Analyse reichte die Menge nicht aus, ich konnte nur constatiren, daß eine bromhaltige Säure vorlag.

Die ersten Aetherauszüge lieferten ein hellgelbes Oel, welches nach längerem Stehen im Exsiccator eine spärliche Krystallisation zeigte und nur zum Theil in kohlensaurem Natrium löslich war. Die ausgeschiedenen Krystalle besaßen den Schmelzpunkt 59 $^{\circ}$ und auch die übrigen Eigenschaften der Monobromlävulinsäure; angesichts dieser Thatsache glaube ich nochmals erwähnen zu müssen, daß das β -Angelicalacton in chemisch reinem Zustand zur Verwendung kam.

So unvollständig diese Mittheilungen auch sind, so führen sie doch zu dem bemerkenswerthen Resultat, daß auch das β -Angelicalacton 2 At. Brom zu addiren vermag.

Verhalten des α -Angelicalactons gegen Chlor- und Bromwasserstoffsäure.

In einem Probircylinder mit doppelt durchbohrtem Kork, durch den eine Zuleitungsröhre für das Salzsäuregas und eine Chlorcalciumröhre eingesteckt waren, wurden 3,1 g Lacton auf 0° abgekühlt. Das eingeleitete Salzsäuregas wurde lebhaft absorbirt und das Lacton schmolz langsam zu einer anfänglich gelben, später rothbraunen Flüssigkeit, deren Volumen beträchtlich zugenommen hatte. Nach völliger Sättigung wurde das überschüssige Gas durch einen raschen Kohlensäurestrom entfernt und es blieb eine rothe, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei -17° nicht erstarrte. Die Gewichtszunahme betrug 1,1 g; für ein Additionsproduct $C_5H_6O_2 \cdot HCl$ berechnet sich dieselbe zu 1,15 g.

Bestimmungen des Chlors in dem Product wurden mit folgendem Resultat ausgeführt :

- I. 0,1843 g gaben 0,1835 AgCl.
 II. 0,1114 g 0,1059 Ag und 0,0028 Ag.

	Berechnet für $C_5H_6O_2 \cdot HCl$	Gefunden	
		I.	II.
Cl	26,39	24,63	24,42.

Dafs diese Zahlen mit den für ein einfaches Additionsproduct berechneten nicht gut übereinstimmen, ist bei einer Verbindung, die weder durch Krystallisation noch durch Destillation gereinigt werden kann, leicht erklärlich. Immerhin gestattet die Analyse im Verein mit der gefundenen Gewichtszunahme den Schluss, dafs hier eine Anlagerung von Salzsäure im Sinn der Gleichung :

stattgefunden hat.

In seinem Verhalten gegen Wasser zeigt dies Monochlorvalerolacton völlige Analogie mit dem Dibromvalerolacton.

Aus der Luft nimmt es sofort Wasser auf und giebt Salzsäure ab, in Wasser löst es sich unter heftiger, von Wärmeentwicklung begleiteter Reaction zu einer gelben Flüssigkeit, die sämmtliches Chlor als freie Salzsäure enthält und nach dem Eindunsten einen gelben Syrup hinterläßt, der langsam erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei 32 bis 33° und haben alle Eigenschaften der Lävulinsäure.

Die Umsetzung des Monochlorvalerolactons in Lävulinsäure erfolgt quantitativ nach der Gleichung :

Im Vacuum siedet die Verbindung unter theilweiser Zersetzung bei 80 bis 82° (10 mm Druck). Versucht man dieselbe bei Atmosphärendruck zu destilliren, so entweichen Ströme von Salzsäuregas und es geht von 160 bis 215° eine gelb gefärbte Flüssigkeit über, während im Kölbchen ein beträchtlicher brauner Rückstand bleibt. Das Destillat giebt mit Wasser unter Wärmeentbindung eine klare Lösung, aus der kohlen-saures Kalium ein Oel abscheidet, dessen Eigenschaften mich auf die Anwesenheit von β -Angelicalacton schliessen ließen.

Um die Bildung desselben sicher nachzuweisen, wurden 5 g α -Angelicalacton bei möglichstem Abschlufs von Feuchtigkeit in einem Destillirkölbchen mit Salzsäuregas gesättigt und bei einem Druck von 30 bis 36 cm sehr langsam überdestillirt, wobei die Temperatur des Schwefelsäurebades auf 160° erhalten wurde. Nachdem ungefähr $\frac{2}{3}$ der Substanz unter lebhafter Salzsäureentwicklung übergegangen waren, wurde der Rest im Vacuum abdestillirt.

Das Destillat, welches neben der erwähnten neutralen Verbindung noch viel Monochlorvalerolacton enthielt, wurde nur zur weiteren Zersetzung desselben in gleicher Weise noch zweimal destillirt und so schliesslich eine Flüssigkeit erhalten, die sich mit Wasser nur noch schwach erwärmte

und mit kohlensaurem Kalium eine reichliche ölige Abscheidung gab.

Nach mehrstündigem Kochen des gesamten Products mit Wasser am Rückflusskühler wurde die saure Lösung neutralisirt und mittelst Aether ausgeschüttelt. Durch Verdunsten des Aethers erhielt ich ein neutrales, in Wasser leicht lösliches Oel, das unter einem Druck von 30 mm bei 83 bis 85° überdestillirte und alle Eigenschaften des β -Angelicalactons besaß.

Dementsprechend war auch das Ergebniss der Analyse :

0,1758 g gaben 0,3930 CO₂, entspr. 0,1072 C und 0,1012 H₂O, entspr. 0,01125 H.

	Berechnet für C ₅ H ₆ O ₂	Gefunden
C	61,22	60,97
H	6,12	6,39.

Auf diese Weise gelang es, aus 5 g α -Angelicalacton 3 g der isomeren höher siedenden Verbindung zu erhalten.

Die Reaction findet Ausdruck in der Gleichung :

Obwohl durch diese Bildungsweise des β -Angelicalactons sehr wahrscheinlich geworden war, daß das mit dem Namen Monochlorvalerolacton belegte Additionsproduct ein gesättigtes, chlorsubstituirtes Lacton sei, so suchte ich doch für diese Ansicht einen weiteren Stützpunkt in dem Verhalten der Verbindung gegen Brom zu finden.

Brom wirkt auf eine Lösung von Monochlorvalerolacton in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff unter sofort auftretender Bromwasserstoffentwicklung leicht ein und die Reaction, welche sich nach einiger Zeit sehr verlangsamt, ist beendet, sobald auf 1 Mol Lacton nahezu 2 Mol. Brom verbraucht sind. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vacuum resultirte ein dickes gelbes Oel, das bei — 17° nicht erstarrte, an der Luft stark rauchte und sich gegen Wasser genau verhielt wie

das Monochlorvalerolacton. Beim Schütteln mit Wasser machte sich starke Erwärmung bemerkbar und es fiel ein schweres Oel zu Boden, das bald krystallinisch erstarrte. Diese Krystalle waren ein Gemenge von *sehr viel* Dibromlävulinsäure (Schmelzpunkt 113 bis 114°; gef. Br = 58,7 pC., ber. Br = 58,39 pC.) und *wenig* Monobromlävulinsäure (Schmelzpunkt 58 bis 59°), welche durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht getrennt werden konnten.

Das Monochlorvalerolacton vermag also mit Brom kein Additionsproduct, wohl aber ein Substitutionsproduct, das Monochlordibromvalerolacton zu bilden, welches Wasser in Salzsäure und Dibromlävulinsäure zersetzt.

Für diese Reactionen lassen sich folgende Gleichungen aufstellen :

Bei den oben beschriebenen Versuchen wurde das α -Angelicalacton in zwei von einander getrennten Operationen in Lävulinsäure übergeführt; dasselbe Endproduct wird erhalten, wenn man das Lacton mit concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure übergießt. Beide Säuren lösen das krystallisirte Lacton zu einer rothen Flüssigkeit unter so heftiger Einwirkung, daß in Folge der hohen Temperatur ein Theil der Säure gasförmig entweicht. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung scheidet kohlensaures Kalium kein Lacton mehr ab, dagegen enthält die Flüssigkeit die berechnete Menge Lävulinsäure.

Auch hier bildet sich zuerst das Monochlorvalerolacton, das sich mit Wasser sofort in Salzsäure und Lävulinsäure umsetzt, und man kann, wie das Experiment zeigt, mit sehr wenig Salzsäure eine größere Menge Lacton in Lävulinsäure überführen, wenn das hierzu nöthige Wasser vorhanden ist.

Einwirkung von Salzsäure auf β -Angelicalacton.

In 2 g Lacton wurde längere Zeit trockenes Salzsäuregas eingeleitet, obgleich dasselbe von allem Anfang an nicht absorbirt wurde; auch hatte das Lacton keine Gewichtszunahme erfahren. Das Product löste sich in Wasser ohne jede Wärmeentbindung klar auf und konnte aus der Lösung mit kohlensaurem Kalium vollständig abgeschieden werden. Das neutrale Oel, welches aus der alkalischen Lösung mit Aether vollständig ausgeschüttelt wurde, siedete nach zweimaliger Destillation unter 25 mm Druck vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 82,5 bis 84°, war also unverändertes β -Angelicalacton gewesen, dessen Eigenschaften es auch hatte.

Der wässerigen Lösung konnte nach dem Ansäuern mittelst Aether nur sehr wenig Oel entzogen werden, das bald erstarrte; die Krystalle schmolzen bei 32 bis 33°, waren also Lävulinsäure; ihre Menge betrug ungefähr 0,05 g.

Diese Spur zurückgebildeter Säure verdankt jedoch wahrscheinlich der Einwirkung der alkalischen Lösung auf das Lacton ihre Entstehung.

Wie Salzsäuregas verhält sich auch concentrirte Salzsäure gegen das Lacton. Es löst sich in dieser Säure ohne Wärmeentwicklung mit rother Farbe auf und wird mit kohlensaurem Kalium wieder abgeschieden.

Verhalten des α -Angelicalactons gegen Wasserstoff.

Nachdem das Lacton als ungesättigte Verbindung erkannt war, lag es nahe zu versuchen, ob man nicht durch Anlage von zwei Wasserstoffatomen zu einem gesättigten Lacton gelangen könne. Bei der Leichtigkeit, mit welcher das Lacton sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung sich zersetzt, sind die Hülfsmittel außerordentlich beschränkt. 50 procentige Essigsäure und Eisenpulver schienen mir die geeignetsten

Materialien zu sein, doch gelangte ich nicht zu dem gewünschten Resultat.

4 g Lacton wurden in 40 g 50 procentiger Essigsäure gelöst und hierzu in kleinen Portionen Eisenpulver gegeben. Die Wasserstoffentwicklung begann sofort und wurde durch jeweiligen Zusatz von Säure gleichmäfsig erhalten. Nach 12 Tagen wurde mit kohlensaurem Natrium die Essigsäure abgestumpft, filtrirt und die Lösung sofort öfters mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterliefs nach dem Abdestilliren ungefähr 2 g einer Flüssigkeit, welche von 160 bis 175° überdestillirte und nur unverändertes Lacton war. Ein zweiter etwas abgeänderter Versuch hatte denselben Erfolg; hier wurde nach achttägiger Einwirkung die Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht und nach der Filtration zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde die Flüssigkeit stark eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert, einige Minuten am Rückflusskühler gekocht. Dieser mit kohlensaurem Kalium schwach alkalisch gemachten Lösung konnte mit Aether aufser Spuren gelben Harzes nichts entzogen werden.

Die Versuche drängen zur Annahme, dafs das Lacton nicht befähigt ist unter den gegebenen Bedingungen Wasserstoff zu addiren.

Es erubrigt noch mit wenigen Worten einiger Nebenproducte zu gedenken, die in sehr untergeordneten Mengen bei der Destillation von Lävulinsäure entstehen. In dem Destillat befinden sich neben Lävulinsäure zwei mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Säuren, welche nach Entfernung des Lactons aus der alkalischen Flüssigkeit mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Wasser abdestillirt wurden. Das aus dem Calciumsalz derselben mit Silberlösung gewonnene Silber-
salz gestattete eine Trennung der beiden Säuren. Das in

Wasser schwer lösliche, in glänzenden, biegsamen Nadeln krystallisirende Salz ist essigsaures Silber, das leichter lösliche ist das Salz einer wegen Mangel an Material nicht näher untersuchten, in Wasser schwer löslichen gut krystallisirten Säure. Durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde das essigsaure Silber, das zuerst auskrystallisirt, rein erhalten, wie folgende Bestimmung zeigt :

0,1480 g des über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0,0955 Ag.

	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$	Gefunden
Ag	64,66	64,52.

Die aus dem Salz freigemachte Säure wurde auch an ihrem Geruch als Essigsäure erkannt. Beim erstmaligen Umkrystallisiren des Salzes wurde ein Theil unter Gasentwicklung und Abscheidung von Silber zersetzt, gerade als wenn etwas ameisensaures Silber beigemennt gewesen wäre.

Unterwirft man die theerigen Destillationsrückstände der trockenen Destillation, so erhält man ein braunes Oel, das hauptsächlich ein Gemenge von drei Verbindungen vorstellt; zwei derselben sind mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und laden zur näheren Untersuchung nicht ein, die dritte bleibt im Kolben zurück und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 208° erhalten werden. Eine Analyse gab folgende Werthe :

0,1281 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,8156 CO_2 , entsprechend 0,0860 C und 0,0654 H_2O , entsprechend 0,00726 H.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$	Gefunden
C	67,19	67,41
H	5,66	5,58.

Wenn diesem Product, das ich seiner Löslichkeit in kohlensauren Alkalien wegen für eine Säure halte, wirklich die Formel $C_{10}H_{10}O_3$ zukommt, so könnte es durch Austritt von 3 Mol. Wasser aus 2 Mol. Lävulinsäure entstanden sein.

Schlussbetrachtungen.

Die im Vorstehenden beschriebenen metameren Verbindungen von der Formel $C_5H_8O_2$ zeigen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften grofse Uebereinstimmung und gehören, wie bereits erwähnt, der von Fittig entdeckten Klasse der Lactone an. Wie diese werden sie aus ihren wässerigen Lösungen mittelst kohlensaurem Kalium unverändert abgeschieden und geben mit Barytwasser die Baryumsalze zweier Oxsäuren, welche sich in diesem Fall in die isomere Ketonsäure, die Lävulinsäure, unlagern. Das Verhalten des α -Angelicalactons gegen Wasser weicht nun allerdings von dem, was bis jetzt über die Lactone bekannt geworden, etwas ab; allein schon aus meinen früheren Mittheilungen über das δ -Caprolacton geht hervor, dafs die gröfsere oder geringere Beständigkeit der Lactone gegen Wasser im Allgemeinen kein einheitliches Moment zur Charakterisirung desselben ist. Dies zeigen auch die jüngst veröffentlichten Untersuchungen von Fittig *), denen zufolge selbst einige γ -Lactone beim Kochen mit Wasser theilweise in die Oxsäuren übergehen.

Als besonders charakteristisch für die ganze Klasse erscheint mir das völlig gleichartige Verhalten dieser Verbindungen gegen Ammoniak; die ersten diesbezüglichen Untersuchungen verdanken wir wieder Fittig, der an einigen Repräsentanten zeigte, dafs dieselben mit Ammoniak nicht, wie eigentlich zu erwarten war, die Ammoniumsalze der Oxsäuren liefern, sondern dafs durch einfache Addition von 1 Mol. des Lactons mit 1 Mol. Ammoniak Körper entstehen, welche sich leicht wieder in ihre Componenten zerlegen lassen. Ganz ähnlich verhält sich nun das α -Angelicalacton, und es

*) Diese Annalen **226**, 322

herrscht wohl kein Zweifel, daß die beiden neutralen Verbindungen als Lactone aufgefaßt werden müssen.

Sucht man sich nun ein Bild von ihrer Entstehungsweise und Constitution zu machen, so liegt es wohl am nächsten, dieselben von Oxysäuren abzuleiten, aus denen die Lactone durch Abspaltung von Wasser in bekannter Weise entstehen.

Aus der Lävulinsäure, welche nach Conrad's Versuchen mit der synthetisch dargestellten β -Acetopropionsäure :

identisch ist, kann man sich durch Wanderung eines Wasserstoffatoms nach der benachbarten Carboxylgruppe zwei ungesättigte Oxysäuren entstanden denken, je nachdem ein Wasserstoffatom der Methylen- oder der Methylgruppe an dieser gedachten Wanderung Theil nimmt, wie dies die beiden Formeln :

ausdrücken mögen.

Daß diese beiden Säuren, wie alle γ -Oxysäuren, in Wasser und die entsprechenden Lactone :

zerfallen würden, bedarf keiner weiteren Besprechung.

Die chemischen Eigenschaften der beiden Verbindungen finden nun in den entwickelten Formeln nicht nur eine befriedigende Erklärung, sondern sie weisen gerade, wie ich im Folgenden darlegen werde, auf solche Constitution hin.

Vor Allem schließt die aus den Dampfdichtebestimmungen abgeleitete einfache Formel $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$ lactid- oder säureanhydrid-ähnliche Verbindungen aus.

Der Bildung von Lävulinsäure beim Behandeln der Lactone mit Barytwasser geht nach Analogie mit den gesättigten Lactonen das Entstehen zweier isomeren ungesättigten Oxysäuren

voraus, die sich in dieselbe Ketonsäure umlagern. Mit Hülfe der oben entwickelten Formeln lassen sich diese Reactionen durch folgende Gleichungen ausdrücken :

α -Angelicalacton vereinigt sich mit Ammoniak zu Lävulinsäureamid; auch hier läßt sich eine intermediäre Bildung des Amids der ungesättigten Oxysäure annehmen, wie folgendes Schema veranschaulicht :

Die gesättigten Lactone vermögen, wie bereits erwähnt, sich mit Ammoniak in gleicher Weise zu verbinden, und Fittig *) hat es bis jetzt unentschieden gelassen, ob die so entstehenden Körper als Amidosäuren oder Säureamide aufzufassen seien. Durch die Ueberführung des α -Angelicalactons in das Amid der Lävulinsäure ist, wenn auch nicht bewiesen, so doch sehr wahrscheinlich gemacht, daß auch die aus den übrigen Lactonen mittelst Ammoniak erhältlichen Producte Säureamide sind. Die kürzlich bekannt gewordenen Versuche von Neugebauer **) über das Amid der γ -Oxyvaleriansäure scheinen diese Ansicht zu bestätigen.

Die in den obigen Gleichungen zum Ausdruck gebrachten intramolecularen Umlagerungen erfolgen im Sinn der genugsam bekannten Erlenmeyer'schen Regel, die, ursprünglich an ungesättigten Alkoholen abgeleitet, auch für ungesättigte Oxy-säuren Gültigkeit zu haben scheint.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 201.

**) Diese Annalen 227, 97.

Ich legte Werth darauf, die Lävulinsäure mittelst ihres charakteristischen Silbersalzes zu erkennen, bevor die Säure in Freiheit gesetzt war, weil, soviel mir bekannt ist, bis jetzt kein Fall einer solchen Umlagerung eines Salzes constatirt wurde und weil Plöchl *) die Richtigkeit des Erlenmeyer'schen Satzes nur bedingt gelten lassen will. Plöchl sucht die Isomerieverhältnisse der von ihm untersuchten Säuren durch die Annahme zu erklären, daß die Salze oder Ester der Oxyzimmtsäuren beständig, die freien Säuren aber der Umlagerung fähig seien. Wie dem nun auch sei, so ist jedenfalls durch diese Untersuchung sehr wahrscheinlich gemacht, daß auch Salze oder Amide der ungesättigten Oxy-säuren der Regel von Erlenmeyer folgen.

Gegen Wasser verhalten sich die beiden Verbindungen wie die bestuntersuchten gesättigten Lactone; gleich diesen gehen sie, die eine sehr schnell, die andere langsam in die entsprechenden Oxysäuren über, die sich dann sofort in Lävulinsäure umlagern. Hierdurch wird ein Gleichgewichtszustand zwischen Oxysäure und Lacton, wie man ihn bei den übrigen Lactonen beobachtet, verhindert, und das Lacton kann deswegen vollständig in Säure übergehen.

Das α -Angelicalacton vermag als ungesättigte Verbindung sowohl 2 At. Brom als auch 1 Mol. Chlor- oder Bromwasserstoffsäure zu addiren. Diese Additionsproducte enthalten je ein Halogenatom, das bei Gegenwart von Wasser sofort durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird, wobei unter Sprengung des Lactonringes Monobromlävulinsäure resp. Lävulinsäure entsteht. Aus dem gleichen Verhalten gegen Wasser und der Bildung dieser beiden Säuren kann geschlossen werden, daß die in Rede stehenden Halogenatome im Molecul relativ denselben Platz einnehmen.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2815.

Dieser leicht erfolgende Austausch wird aber vorzugsweise bei Verbindungen beobachtet, in denen sich ein Halogenatom gleichzeitig mit einem Sauerstoffatom an ein und demselben Kohlenstoffatom befinden, wie dies bei den Säurechloriden, α -Bromiden u. s. w. der Fall ist.

Ähnliche Verhältnisse müssen auch bei den Additionsproducten zur Erklärung ihres chemischen Verhaltens angenommen werden, und man gelangt so entsprechend der früher entwickelten Auffassung für das Monochlorvalerolacton zur Formel *) :

Wird nun das Chloratom durch die Hydroxylgruppe ersetzt, so entsteht ein unbeständiges Oxy lacton, das sich in Lävulinsäure umsetzt :

Ebenso einfach läßt sich die Bildung des β -Angelicalactons durch Austritt von 1 Mol. Salzsäure aus dem Monochlorvalerolacton formuliren :

je nachdem sich ein Wasserstoffatom des Methyls oder des Methylens theiligt.

Auch bei dem Dibromvalerolacton, welches mit Wasser in ein Substitutionsproduct der Lävulinsäure übergeht, befindet

*) Nach Versuchen von Morris (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 202) verbindet sich das Phenylbutyrolacton mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff zu den betreffenden Halogenphenylbutter-säuren, daß sich die Anlagerung von Salzsäure an α -Angelicalacton nicht in gleicher Weise vollzieht, folgt aus dem Verhalten des Monochlorvalerolactons bei der Destillation und gegen Brom.

sich ein Bromatom an dem γ -Kohlenstoffatom, während das andere sowohl innerhalb als auch aufserhalb des Lactonringes sitzen kann. Man hat deshalb bis jetzt die Wahl zwischen den beiden Formeln :

Das β -Angelicalacton vermag sich nicht mehr mit Salzsäure, wohl aber mit Brom zu einem von dem Dibromvalerolacton verschiedenen Körper zu vereinigen; es scheinen demnach zwischen den beiden Lactonen keine Isomerien zu bestehen, welche wir durch unsere Formeln nicht mehr ausdrücken können und es wird wahrscheinlich gelingen, die verschiedenen Eigenschaften durch die Annahme einer ungleichartigen Lage der doppelten Bindungen in den beiden Lactonen zu erklären, wie es die Formeln :

anzeigen.

Ich neige zur Ansicht, dafs. die erstere Formel dem α -Angelicalacton zukommt, doch kann hierüber erst endgültig entschieden werden, wenn die Constitution der Monobromlävulinsäure bekannt ist.

Ich betrachte es deshalb als meine nächste Aufgabe, durch fortgesetztes Studium der Zersetzungsproducte der Mono- und Dibromlävulinsäure die Constitution dieser Säuren aufzuklären.

Sucht man in der Literatur nach ungesättigten Lactonen, so begegnet man — aufser dem wenig untersuchten Terelacton von Geißler*) und dem Methylenphthalid**) nebst seinen Homologen — einer Anzahl von Verbindungen, die aus Keton-

*) Diese Annalen 209, 48.

**) Gabriel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 2521.

säuren durch Wasseraustritt entstanden sind und als Lactone aufgefaßt werden können. Hierher gehört vor Allem eine neutrale Verbindung von der Zusammensetzung $C_7H_{10}O_2$, welche Thorne*) bei der Destillation von α -Aethylävlinsäure erhalten, aber nicht näher untersucht hat, ferner das Pulvinsäureanhydrid von Spiegel**), das Dilacton der Dibenzoylebernsteinsäure von Baeyer und Perkin***) und einige andere. Eine ähnliche Reaction wurde auch schon bei Estern zweibasischer Keton säuren beobachtet und von Fittig und Young†) an dem β -Aethylacetobernsteinsäureester zuerst näher untersucht. Derselbe wurde durch Destillation und darauf folgende Verseifung in eine einbasische Säure übergeführt, die zweifellos eine ungesättigte Lactonsäure ist; dasselbe Verhalten zeigt nach den Untersuchungen von Baeyer und Perkin ††) der Dibenzoylebernsteinsäureester beim Kochen mit Schwefelsäure.

Die erwähnten Beispiele bestätigen die zuerst von Fittig ausgesprochene Ansicht, daß die Umwandlung der Keton säuren resp. ihrer Ester in Lactone eine allgemeine Reaction sei. Dieselbe findet ihre einfachste Erklärung in der Annahme, daß unter geeigneten Bedingungen eine Umlagerung des Carbonyls in eine tertiäre Alkoholgruppe stattfinden kann. Ob diese Umlagerung, wie Hantzsch †††) meint, durch eine Aufnahme und darauf folgende Abspaltung von Wasser oder durch Wanderung eines Wasserstoffatoms nach dem benachbarten Carbonyl erfolgt, wie es die allgemeine Gleichung :

*) Journ. chem. Soc. 1881, 336.

) Diese Annalen **219, 1.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 59.

†) Diese Annalen **216**, 45.

††) a. a. O.

†††) Diese Annalen **222**, 43.

ausdrückt, ist natürlich nicht bekannt. Ich halte aber letztere Auffassung für einfacher und allgemeiner, weil sich die Umlagerung häufig unter Bedingungen vollziehen muß, wo das Wasser nicht gut eine vermittelnde Rolle übernehmen kann. Solchen Wanderungen von Wasserstoffatomen begegnet man ja häufig und ich erinnere nur an die erste Phase der von Fittig aufgeklärten Perkin'schen Reaction, wo das Wasser gewiß ausgeschlossen ist und die Wanderung eines Wasserstoffatoms nach einem anderen Molecul die Condensation veranlaßt.

Der Grund, weshalb bisher die Abspaltung von Wasser nur an γ -Ketonsäuren beobachtet wurde, ist, wie ich glaube, nur in der Unbeständigkeit der β -Ketonsäuren und dem Mangel an δ -Ketonsäuren zu suchen, denn der Benzoylessigester und der Acetessigester zersetzen sich verhältnißmäßig leicht in Alkohol und Dehydrobenzoylessigsäure resp. Dehydracetsäure. Die Bildungsweise letzterer Säure läßt sich aber, wenn man Haitinger's*) Ansicht über die Constitution derselben beipflichtet, sehr einfach erklären, wenn man sich den Acetessigester genau so umgelagert denkt, wie ich es für die Lävulinsäure angenommen habe.

Bedenkt man nun noch, daß auch Ketonen**) Wasser in einer Weise entzogen werden kann, die eine Umlagerung in einem tertiären ungesättigten Alkohol voraussetzt, so scheint die Befähigung der Carbonyl enthaltenden Verbindungen, unter gewissen Bedingungen sich in Hydroxyl führende Körper umzuwandeln, eine ganz allgemeine Reaction zu sein. Die Wasser- resp. Alkoholabspaltung kann in den einzelnen Fällen in der verschiedensten Weise erfolgen, führt aber bei den γ -Ketonsäuren naturgemäß zu Lactonen.

Straßburg, im Mai 1885.

*) Wien. Monath. 6, 103.

**) Paal, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 2756.