Ueber Acetylglävulinsäure und die Constitution der γ -Ketonsäuren;

von J. Bredt.

Zweite Abhandlung.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Früher*) bereits habe ich auf eine Reihe von Thatsachen hingewiesen, welche sich ungezwungen und ohne Zuhülfenahme von Umlagerungen nur dann erklären lassen, wenn man die Glävulinsäure nicht als Acetopropionsäure

sondern als γ -Oxy- γ -lacton von der Formel

betrachtet. Die Gründe für diese Auffassung waren :

1) Die Entstehung der Glävulinsäure aus α -Angelicalacton unter Aufnahme von Wasser :

2) Die Bildung der Glävulinsäure aus γ -Methylglutolactonsäure mittelst concentrirter Schwefelsäure :

3) Die Umwandlung der Säure in ein beständiges Acetyl-derivat mittelst Essigsäureanhydrid :

Die Muttersubstanz der Glävulinsäure, die Glävulose, wird neuerdings von Tollens**) als ein Oxyd angesehen, in

*) Diese Annalen **236**, 225.

**) Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie, „Kohlenhydrate“ S. 17.

welchem ein Sauerstoff zwei in γ -Stellung befindliche C-Atome mit einander verbindet, von der Formel :

Demnach wäre also in der Lävulose bereits diejenige Sauerstoff-Kohlenstoffbindung vorhanden, welche auch die Lävulinsäure bei Annahme der Lactonformel enthält.

Von anderer Seite ist ebenfalls darauf hingewiesen worden, daß γ -Keton- und γ -Aldehydsäuren in vielen Fällen, wie γ -Oxylactone reagiren. Bereits im Jahre 1882 machte Roser *) darauf aufmerksam, daß zwischen den Anhydriden zweibasischer Säuren und den Lactonen Körper einer mittleren Oxydationsstufe existiren müßten, welche als γ -Oxylactone aufgefaßt werden könnten und in denen die Gruppe :

enthalten wäre. Durch Liebermann und Kleemann **), sowie von Bistrzycki ***) wurde gezeigt, daß sich die Opionsäure in ihren Reactionen nicht nur wie eine γ -Aldehydocarbonsäure

sondern bisweilen auch wie ein isomeres inneres Anhydrid

verhält. Für manche Derivate der o-Phtalaldehydsäure

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1322; vergl. diese Annalen **240**, 133.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19, 2287.

***) Daselbst **21**, 2521.

zu welcher die Opiansäure in nächster Beziehung steht, läßt auch Racine*) die Lactonformel gelten. Dagegen ist nach seiner Ansicht die freie Säure deshalb kein Oxylacton, weil sie eben eine ausgesprochene Säure ist, die mit Basen und Carbonaten Salze bildet, und weil sie mittelst Phenylhydrazin in ein wohl charakterisirtes Hydrazon übergeführt wird. Dem gegenüber soll nun gezeigt werden :

1) Dafs das Hydroxyl eines γ -Oxy- γ -lactons sehr wohl ähnliche salzbildende Eigenschaften besitzen kann wie das Carboxyl.

2) Dafs die Phenylhydrazinreaction nicht dazu verwerthet werden darf, eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen hier in Betracht kommenden Constitutionsformeln herbeizuführen.

Hauptsächlich von diesen Gesichtspunkten aus sind die nachstehend beschriebenen Versuche, so wie die damit verbundenen Betrachtungen angestellt worden. Im Anschlusse hieran werden einige Einwände ihre Besprechung und wie ich glaube auch ihre Widerlegung finden, welche gegen die von mir vertretene Anschauung von der Constitution der Acetylävulinsäure erhoben worden sind.

Die Abhandlung zerfällt in folgende Abschnitte :

1) Ueber die Beziehung einiger β -Oxy- γ -lactone zu den γ -Oxy- γ -lactonen.

2) Ueber Bildungsweisen und Eigenschaften der Acetylävulinsäure (γ -Acetoxyl- γ -valerolactons).

3) Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetylävulinsäure und auf damit verwandte Verbindungen : Ävulinessigsäureanhydrid und Aldehyddiacetate.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 779; diese Annalen **239**, 81.

4) Einwirkung von Phenylhydrazin auf einige andere Derivate der Lävulinsäure : γ -Cyan- und γ -Chlor- γ -valerolacton.

5) Ueber eine neue Darstellungsweise des Lävulinsäurechlorids (γ -Chlor- γ -valerolactons).

6) Bildungen der Acetylävulinsäure aus lävulinsaurem Silber und Acetylchlorid resp. aus essigsaurem Silber und Lävulinsäurechlorid.

Ueber die Beziehung einiger β -Oxy- γ -lactone zu den γ -Oxy- γ -lactonen.

Es ist bekannt, dafs nicht nur manche Phenole, wie die Pikrinsäure, die Chloranilsäure, das Tetraoxychinon *) sich wie starke Carbonsäuren verhalten, sondern unter Umständen auch das alkoholische (nicht direct an den Benzolkern gebundene) Hydroxyl einen ausgeprägt sauren Character annehmen kann, in dem Grade, dafs es die Bildung von Ammoniak- und Silbersalzen gestattet und selbst die Austreibung der Kohlensäure aus ihren Salzen veranlafst. In der Meconsäure und deren Abkömmlingen sowie in dem Dioxydiketopentamethylen **) :

besitzt das Hydroxyl einen stark sauren Character. Durch die in so vieler Beziehung fruchtbare Untersuchung von Spiegel ***) haben wir in der Vulpinsäure :

*) Nietzki und Benckiser, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1837.

**) Hantzsch, daselbst 20, 2792.

***) Diese Annalen 219, 1.

ein Lacton mit ähnlichen Fähigkeiten kennen gelernt. Denn wie schon Möller und Strecker*) gezeigt haben, zersetzt die Vulpinsäure in wässriger Lösung sowohl kohlensaures Kali als auch kohlensauren Baryt unter Salzbildung, auch das Ammoniak- und Silbersalz wurden analysenrein erhalten. In diesen Salzen ist der Wasserstoff des alkoholischen Hydroxyls durch die salzbildenden Elemente vertreten. Wohl mit Recht schreibt Spiegel dem tertiären Hydroxyl der Vulpinsäure die sauren Eigenschaften deshalb zu, weil es ähnlich wie im Phenol an einem ringförmigen Atomcomplex haftet, welcher hier durch die Lactonbindung hergestellt ist. Auch die Tetrinsäure :

welche Moscheles und Cornelius**) der Vulpinsäure an die Seite stellen, zeigt das Verhalten einer einbasischen Carbonsäure. Vulpinsäure und Tetrinsäure als β -Oxy- γ -lactone betrachtet stehen nun den Verbindungen von der allgemeinen Formel :

sehr nahe. Man hat sich das Hydroxyl nur von einem Kohlenstoff zu dem nächstfolgenden im Lactonring verschoben zu denken, um von dem β -Oxy- γ -lacton zu einem γ -Oxy- γ -lacton zu gelangen. In Anbetracht dessen darf man die Annahme, daß auch γ -Oxy- γ -lactone starke Säuren sein können, nicht mehr unbedingt von der Hand weisen.

*) Diese Annalen **113**, 56.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21, 2603.

In seiner interessanten Untersuchung über die Condensation der Bernsteinsäure hat Volhard*) die Identität der von ihm erhaltenen Acetondiessigsäure mit der von Lieben und Haitinger schon vor längerer Zeit dargestellten Hydrochelidonsäure in überzeugender Weise nachgewiesen. In Betreff der Constitution dieser Säure heisst es daselbst**), dafs die Auffassung als Lacton für dieselbe von selbst ausgeschlossen sei, da sie eine so ausgesprochen zweibasische Natur besitze, dafs in ihr zwei Carboxyle angenommen werden müßten.

Volhard sieht also die folgende Formel als feststehend an

während er die Formel einer isomeren Lactonsäure

für ausgeschlossen hält.

Demgegenüber möchte ich an die Pulvinsäure, das Verseifungsproduct der vorher erwähnten Vulpinsäure erinnern :

welche ebenfalls eine ausgesprochen zweibasische Säure ist und doch nur ein Carboxyl besitzt.

Volhard macht nun selbst die Annahme, dafs bei der Condensation der Bernsteinsäure mit Bernsteinsäureanhydrid in erster Linie eine Hydrolactondicarbonsäure entstehe, nach der Gleichung :

*) Diese Annalen **258**, 233.

**) A. a. O. S. 231.

und daß diese Dicarbonsäure in zweiter Linie unter Abspaltung von Kohlensäure in eine Hydroxylactonmonocarbonsäure übergehe, wie folgendes Schema zeigt :

Volhard weist durch diese Interpretation direct auf die Möglichkeit hin, daß obige Hydroxylactonmonocarbonsäure identisch sei mit derjenigen Säure, welche er als Acetondieessigsäure bezeichnet. Läßt man diese Annahme gelten, so wird auch die Entstehung eines Dilactons aus jener Säure so wie die Rückbildung der Säure aus dem Lacton durch Abspaltung resp. Aufnahme von Wasser in einfachster Weise verständlich :

Es scheinen mir daher die Bezeichnungen Acetondieessigsäure (Volhard) und Propionondicarbonsäure *) (Markwald) für obige Säure so lange nur unter Vorbehalt am Platz zu sein, bis mit Sicherheit entschieden ist, ob wirklich zwei Carboxyle in derselben vorhanden sind. Einstweilen dürfte wohl der ursprüngliche Trivialname „Hydrochelidonsäure“ noch vorzuziehen sein.

Im Nachfolgenden sollen die Beziehungen dieser Hydrochelidonsäure zur Lävulinsäure eingehender besprochen werden. Die Hydrochelidonsäure kann nämlich aufgefaßt werden als Lävulinsäure + Essigsäure, deren Methylreste durch Ent-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2814 und **21**, 1398.

ziehung von zwei Wasserstoffatomen mit einander in Bindung getreten sind :

Um diese Beziehung zur Lävulinsäure auch durch den Namen zum Ausdruck zu bringen, werde ich mich in dieser Abhandlung der Bezeichnung „Lävulinessigsäure“ bedienen. Diese Art der Benennung deutet bereits darauf hin, daß Acetyllävulinsäure und Lävulinessigsäureanhydrid analog constituirte Verbindungen sind.

Bildungsweisen und Eigenschaften der Acetyllävulinsäure
(γ -Acetoxyl- γ -valerolacton).

Die Lävulinsäure bildet mit Essigsäureanhydrid ein schön krystallisirendes Acetylderivat. Zur Darstellung dieser Verbindung soll nach meinen früheren Angaben*) die Lävulinsäure mit einem Ueberschuß von Essigsäureanhydrid am Rückfluschkühler gekocht werden. Später habe ich gefunden, daß die Acetyllävulinsäure noch viel leichter und zwar quantitativ entsteht, wenn man Lävulinsäure mit der gleichen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überläßt. Bei Eintritt der Reaction erwärmt sich der Inhalt des Kolbens und nach längerem Stehen erstarrt derselbe durch die ausgeschiedene Acetyllävulinsäure. Dieselbe ist in Chloroform sehr leicht, in heißem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich reichlich, in Ligroin schwer löslich. Aus heißem Ligroin krystallisirt sie in kleinen Nadeln; bei freiwilligem Verdunsten einer alkoholischen Lösung erhält man sie in großen, schön ausgebildeten, dem Salpeter ähnlichen

*) Diese Annalen **236**, 228.

Krystallen. Wird die Acetylävulinsäure unter gewöhnlichem Druck destillirt, so spaltet sie Essigsäure ab unter Bildung von zwei ungesättigten Lactonen, des α - und β -Angelicalactons. Den Verlauf dieser Reaction versinnlicht die folgende Gleichung :

Daneben entsteht in geringer Menge Essigsäureanhydrid und wahrscheinlich auch etwas Ävulinsäureanhydrid. Die Abspaltung von Essigsäure findet bereits bei 160° im Paraffinbad statt, glatter verläuft jedoch die Zersetzung, wenn man über freier Flamme destillirt. Im Kolben bleibt alsdann nur ein geringer Rückstand. Das Destillat wird in eiskaltem Wasser mit kohlensaurem Natron bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, mit Aether mehrmals ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation im Vacuum geht dann unter einem Druck von 15 mm bei 65° das α -Angelicalacton und bei 90 bis 95° das in geringer Menge vorhandene β -Angelicalacton über.

Wie die Acetylävulinsäure einerseits bei Temperaturen über 160° ein Molekül Essigsäure abspaltet, so ist andererseits das hierdurch entstandene α -Angelicalacton befähigt, bei gewöhnlicher Temperatur und schneller bei 100° ein Molekül Essigsäure wieder aufzunehmen unter Rückbildung der ur-

sprünglichen Acetyl-lävulinsäure *). Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung :

Es scheint mir diese Zersetzung und Rückbildung der Acetyl-lävulinsäure für die Auffassung derselben als Lacton entscheidend zu sein. Wollte man annehmen, die Acetyl-lävulinsäure sei ein gemischtes Anhydrid von der Formel :

so bliebe die Bildung aus dem α -Angelicalacton und Essigsäure ohne Zuhülfenahme einer Umlagerung ganz unverständlich. Ferner wäre man genöthigt wiederum eine Umlagerung und zwar im entgegengesetzten Sinne gelten zu lassen, um die Zersetzung der Acetyl-lävulinsäure bei höherer Temperatur in ungesättigtes Lacton und Essigsäure zu erklären. In Anbetracht, daß die Acetyl-lävulinsäure sich auch nicht wie ein Säureanhydrid verhält, da sie sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren läßt und gegen Wasser recht beständig ist, wird man zugeben müssen, daß die Eigenschaften und Reactionen dieser Verbindung ungezwungen sich nur auf Grund der Lactonformel interpretiren lassen**).

*) Aehnliche Beobachtungen sind in neuerer Zeit wiederholt gemacht worden. So verbindet sich nach Angabe von Konowalow (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 466) Amylen und Essigsäure additionell und Lafont (daselbst **20**, 216 und 478 Ref.) hat gezeigt, daß auch Camphen

sich mit einem Molekül verschiedener Fettsäuren direct vereinigt.

) Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lävulinsäure bei höherer Temperatur hat Magnauini (Gazz. chim. **18, 116 und **19**, 275) eine Diacetyl-lävulinsäure als Zwischenproduct erhalten, für welche er die Formel

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetyl­lävulinsäure und auf damit verwandte Verbindungen : Lävulinessigsäure-anhydrid und Aldehyddiacetate.

W. Autenrieth *) ist der Meinung, daß durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Acetyl­lävulinsäure die Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln

sich herbeiführen lasse. Da von ihm eine Phenylhydrazinverbindung bei dieser Reaction nicht erhalten wurde, so betrachtet er dies als einen weiteren Beweis für die von mir befürwortete Lactonformel (2). Autenrieth sagt: „Die Acetyl­lävulinsäure löst sich leicht in Eisessig, die Lösung reagirt *nicht* mit einer Lösung von essigsauerm Phenylhydrazin, während freie Lävulinsäure unter diesen Umständen sofort die Phenylhydrazinlävulinsäure liefert“.

aufstellt. In Folge dessen theilt er der Monoacetyl­lävulinsäure im Gegensatz zu der von mir gegebenen Constitutionsformel eine andere zu, indem er sagt: „anzi se all' acido acetillevulinico di Bredt si vuol dare la costituzione

si può intendere facilmente come un secondo acetile possa sostituire un atomo idrogeno del metilene vicino al carbossile.“ Diese Auffassung der Acetyl­lävulinsäure ist, abgesehen von den oben angeführten Gründen, schon deshalb zu verwerfen, weil die Acetyl­lävulinsäure keine sauren Eigenschaften besitzt und daher eine freie Carboxylgruppe nicht enthalten kann.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3187.

Hier weichen jedoch meine Beobachtungen von denen Autenrieth's ab.

Wird Acetylävulinsäure, in der 10fachen Gewichtsmenge Eisessig gelöst, mit einer essigsäuren Lösung von 2 Mol. Phenylhydrazin versetzt, so bleibt die Lösung allerdings stundenlang vollständig klar, doch scheidet sich nach längerem Stehen ein krystallinischer Niederschlag in so reichlicher Menge ab, dafs der Inhalt des Kolbens zu einer breiartigen Masse geseht. Die Verbindung, welche aus viel heifsem Alkohol umkrystallisirt wurde, bildet kleine weifse Prismen und hat die Zusammensetzung des Phenylhydrazons des Ävulinsäurephenylhydrazids

Sie entsteht auch, wenn Ävulinsäurechlorid

oder α -Angelicalacton

in absolutem Aether gelöst mit Phenylhydrazin versetzt werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 178°.

Bei der Elementaranalyse wurden folgende Zahlen erhalten.

1. 0,210 g Substanz lieferten 0,5295 CO₂ und 0,1322 H₂O.
2. 0,2315 g " " 35,5 cbem Stickstoff bei einem Barometerstand von 758 mm und einer Temperatur von 6,5°.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₇ H ₁₆ ON ₄	
C	68,92	68,76
H	6,75	6,995
N	18,91	18,58.

Die Entstehung dieser Phenylhydrazinverbindung aus Acetylävulinsäure ist nun keineswegs im Sinne Autenrieth's für die Ketonformel (1) und gegen die Lactonformel (2) beweiskräftig, wie sich aus folgender Ueberlegung ergibt. Ist Acetylävulinsäure ein acetylrtes Oxyvalerolacton :

so muß sie in ihren Eigenschaften nahe Beziehungen zu den Diacetaten besitzen, welche sich aus den Aldehyden mittelst Essigsäureanhydrid bilden und deren einfachster Repräsentant das Aethylidendiacetat (Aldehyddiacetat)

ist. Der Unterschied in der Art der Atombindung besteht ja nur darin, daß die Kohlenstoff-Sauerstoff-Kette der Acetylävulinsäure in der einen Hälfte des Moleküls eine geschlossene, im Aldehyddiacetat dagegen eine beiderseitig offene ist. Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetylävulinsäure erfolgt nun in der Art, daß neben einem Mol. Wasser zwei Producte: Essigsäure und das Phenylhydrazon des Äävulinsäurephenylhydrazids entstehen. Dementsprechend müßte, wenn die gleiche Reaction mit den Aldehyddiacetaten in analoger Weise verlief, neben Wasser drei verschiedene Körper auftreten, nämlich: Essigsäure, Acetylphenylhydrazin und das Condensationsproduct des Aldehyds mit Phenylhydrazin, wie aus folgender Gegenüberstellung hervorgeht *) :

*) Es müßte, um die Parallele zu einer vollkommenen zu machen, der Acetylävulinsäure nicht das Aethylidendiacetat, sondern das

Die Umsetzung der Aldehyddiacetate mit Phenylhydrazin geht in der That rasch und glatt nach der angegebenen Reaktionsgleichung vor sich, wovon ich mich bisher an zwei Beispielen, den Diacetaten des Benzaldehyds und des Oenanthols überzeugt habe. Diese kohlenstoffreicheren Aldehyde wurden deshalb gewählt, weil dieselben besser charakterisirte und leichter zu trennende Verbindungen mit Phenylhydrazin liefern als der Acetaldehyd selbst.

Benzaldehyddiacetat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OOC}_2\text{H}_5)_2$ (Schmelzpunkt 44° , Siedepunkt 142° bei 12 mm Druck), wurde in der 10-fachen Gewichtsmenge Eisessig gelöst mit 2 Molekülen Phenylhydrazin versetzt. Die Mischung zeigt genau dieselbe Erscheinung, welche bei der Acetylävulinsäure beobachtet worden war; sie blieb längere Zeit vollständig klar, war aber nach eintägigem Stehen von ausgeschiedenen Krystallen erstarrt. Diese wurden abfiltrirt und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt, wodurch sich lange Nadeln bildeten, welche den Schmelzpunkt 154° zeigten und sich in jeder Beziehung mit dem aus Bittermandelöl und Phenylhydrazin direct dargestellten Phenylhydrazon

identisch erwiesen.

Das Acetylphenylhydrazin, dessen Bildung neben der des Benzaldehydphenylhydrazons zu erwarten war, mußte sich in der Mutterlauge vorfinden, da ein Vorversuch ergab, daß Acetylphenylhydrazin in Eisessig leicht löslich ist. Daher wurde der von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltrirte Eisessig im Vacuum verdunstet und die zurückbleibende Krystallmasse aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Acetylphenylhydrazin geht in Lösung, während das noch beigemengte

nächst höhere homologe Propylidendiacetat gegenübergestellt werden. Doch sind meines Wissens Diacetate von einfachen Ketonen bisher nicht bekannt.

Phenylhydrazon des Benzaldehyds zurückbleibt. Das aus der heissen wässrigen Lösung auskrystallisirte Acetylphenylhydrazin wurde zur vollständigen Reinigung mit Aether in der Kälte behandelt, worin dasselbe schwer löslich ist, während das Phenylhydrazon leicht davon aufgenommen wird. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde die Verbindung in grossen blättrigen Krystallen erhalten, welche den von E. Fischer für das Acetylphenylhydrazin angegebenen Schmelzpunkt $128,5^{\circ}$ besaßen.

Genau in derselben Weise verläuft die Umsetzung zwischen Phenylhydrazin und Oenantholdiacetat (flüssig Siedepunkt 125° bei 12 mm Druck).

7 g Oenantholdiacetat und 7 g Phenylhydrazin wurden in 20 g Eisessig gelöst einen Tag lang stehen gelassen. Da das Hydrazon des Oenanthols in Eisessig löslich ist, schied sich in diesem Falle nichts aus. Der Eisessig wurde daher im Vacuum abdestillirt und die zurückbleibende halbflüssige Masse mit Aether durchgeschüttelt. Dadurch geht das Phenylhydrazon des Oenanthols in Lösung, während Acetylphenylhydrazin zurückbleibt. Die Menge des letzteren betrug 4,2 g anstatt 4,8 g, welche die Theorie verlangt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers ein Oel, welches zur Entfernung des noch beigemengten Acetylphenylhydrazins wiederholt mit Wasser ausgekocht wurde. Das Phenylhydrazon des Oenanthols bleibt dabei ungelöst und zeigt nach dem Trocknen mit Chlorcalcium den constanten Siedepunkt 180° bei 12 mm Druck. Zum Vergleiche wurde auch hier das Phenylhydrazon aus Oenanthol und Phenylhydrazin direct dargestellt und in seinen Eigenschaften mit der obigen Verbindung vollständig identisch befunden.

Um zu zeigen, dafs das Acetylphenylhydrazin nicht etwa durch die Einwirkung des als Lösungsmittel angewandten Eisessigs auf Phenylhydrazin entstanden war, liess ich beide in

demselben Mengenverhältniss wie vorher angegeben zwei Tage in der Kälte stehen. Die Flüssigkeit, welche im Vacuum zur Trockene gebracht wurde, hinterliefs jedoch kein Acetylphenylhydrazin.

Da die Acetylävulinsäure nur auf der einen Seite ringförmig geschlossen ist, während in der anderen Hälfte die offene Kohlenstoff-Sauerstoff-Kette der Aldehyddiacetate noch vorhanden ist, so kann man in der Ueberlegung noch einen Schritt weiter gehen, um zu einem Körper zu gelangen, der eine doppelseitige Lactonbindung besitzt. Dieses Doppellacton :

lässt sich nun in der That mit größter Leichtigkeit darstellen. Es entsteht bei der Destillation der Bernsteinsäure. Seitdem Agricola zum ersten Mal den Bernstein der Destillation unterwarf, müssen zahlreiche Chemiker diesen Körper zu wiederholten Malen unter Händen gehabt haben, aber er ist erst neuerdings von Volhard unter den Destillationsproducten der Bernsteinsäure aufgefunden worden *).

Dafs ein derartiges Dilacton in ähnlicher Beziehung zu der Acetylävulinsäure stehen mufs, wie letztere zu den Aldehyddiacetaten geht aus folgender Zusammenstellung hervor :

- 1) $\begin{array}{c} \text{H-C-CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3\text{COO} \quad \text{O} \text{---} \text{CO} \end{array}$ Aldehyddiacetat,
- 2) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3\text{-C-CH}_2\text{-CH}_3 \\ | \quad \quad \diagdown \quad \diagup \quad | \\ \text{CO} \text{---} \text{O} \quad \text{O} \text{---} \text{CO} \end{array}$ Acetylävulinsäure,
- 3) $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-CH}_2 \\ | \quad \quad \diagdown \quad \diagup \quad | \\ \text{CO} \text{---} \text{O} \quad \text{O} \text{---} \text{CO} \end{array}$ Dilacton der Ävulinessigsäure.

Es bleibt daher die weitere Frage zu entscheiden : wie verhält sich dieses Dilacton gegen Phenylhydrazin ? Der Versuch hat ergeben, dafs sowohl der Verlauf der Reaction wie

*) Chemikerzeitung 1888, S. 1337. Diese Annalen **253**, 206.

die dabei auftretenden Erscheinungen vollständig den Beobachtungen entsprechen, welche an den Aldehyddiacetaten und der Acetylävulinsäure gemacht wurden, mit dem Unterschied jedoch, dafs hier, wo alle Kohlenstoffatome unter einander verbunden sind, auch keine Abspaltung derselben in Form von Acetylphenylhydrazin oder von Essigsäure stattfindet. Vielmehr tritt bei der Umsetzung des Lactons mit 2 Molekülen Phenylhydrazin nur Wasser aus nach der Gleichung :

Wie alle derartige Hydrazoncarbonsäuren spaltet auch diese Verbindung leicht ein zweites Molekül Wasser ab. Daher entsteht, wenn man in Eisessig arbeitet, sofort das Anhydrid derselben :

Zur Darstellung dieser Phenylhydrazinverbindung wurde das Dilacton in der zehnfachen Gewichtsmenge Eisessig gelöst mit 2 Molekülen Phenylhydrazin versetzt. Die Lösung bleibt anfangs klar, erstarrt jedoch nach längerem Stehen zu einem Krystallbrei, welcher abgesaugt und aus viel heifsem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Verbindung wurde so in feinen weissen Nadeln erhalten, welche sich nicht in Alkali lösen, bei 290° noch nicht schmelzen und bei höherem Erhitzen unter Bräunung zusammensintern.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen :

- I. 0,1847 g Substanz lieferten 0,1095 H₂O und 0,4600 CO₂.
- II. 0,4075 g " " 0,2246 " " 1,0094 "
- III. 0,2427 g " ergaben 32,3 cbcm Stickstoff bei einem Barometerstand von 773 mm und einer Temperatur von 5°.

	Berechnet für $C_{19}H_{20}N_4O_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	67,86	67,92	67,55	—
H	5,98	6,58	6,58	—
N	16,6	—	—	16,56.

Diese Reaction zeigt unzweideutig, dafs in dem Verhalten der Acetylävulinsäure und des Lactons der Äävulinessigsäure gegen Phenylhydrazin vollkommene Analogie besteht.

Betrachtet man daher mit Volhard*) die Acetylävulinsäure als ein gemischtes Anhydrid, so würde es consequent sein, auch das Lacton der Äävulinessigsäure als ein Säureanhydrid anzusprechen, denn nur so bleibt die Auffassung beider Verbindungen eine übereinstimmende, wie folgende Formeln zeigen :

So lange man jedoch für das aus Äävulinessigsäure durch Wasserabsaltung entstandene Product die Lactonformel gelten läßt, scheint mir kein Grund vorzuliegen, die Acetylävulinsäure als ein gemischtes Anhydrid aufzufassen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Äävulinsäurecyanid und Äävulinsäurechlorid (γ -Cyan- und γ -Chlor- γ -valerolacton).

Wie die Acetylävulinsäure einerseits mit den Aldehydiacetaten und dem Dilacton der Äävulinessigsäure in Beziehung gebracht werden kann, so läßt sie sich andererseits dem Äävulinsäurecyanid und dem Äävulinsäurechlorid an die Seite stellen. Die Annahme, dafs an Stelle von Acetyl Cyan resp. Chlor in den Äävulinsäurerest eingetreten ist, führt zu folgenden Formeln für diese Verbindungen :

*) Diese Annalen **253**, 232.

Die Constitution des von Block, Kreckeler und Tollens erhaltenen Lävulinsäurecyanids *) ist nun mit voller Sicherheit festgestellt worden. Durch Verseifen dieses Cyanids entsteht nämlich eine Carbonsäure, welche identisch ist mit der von mir durch Oxydation des Isocaprolactons **) resp. der Isocaprönsäure ***) mittelst Salpetersäure erhaltenen Methylglutolactonsäure. Das Carboxyl der Methylglutolactonsäure wird in dem einen Falle durch Oxydation eines Methyls, in dem anderen durch Verseifen des Cyans gewonnen, wie folgende Gleichungen zeigen :

Unter der Voraussetzung, dafs Acetyl­lävulinsäure und Lävulinsäurecyanid analog constituirte Verbindungen seien, schien es von Interesse, die Einwirkung des Phenylhydrazins auch auf Lävulinsäurecyanid zu untersuchen. Dabei hat sich gezeigt, dafs Abspaltung von Blausäure erfolgt und dafs dasselbe Hydrazon entsteht, welches auch aus der Acetyl­lävulinsäure hier unter Abgabe von Essigsäure erhalten und bereits im Vorhergehenden beschrieben wurde.

*) Diese Annalen **238**, 298.

) Bredt, daselbst **208, 63.

***) Bredt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2324.

Das Lävulinsäurecyanid habe ich nach Angabe von Block, Kreckeler und Tollens dargestellt; 3 g dieses Cyanids wurden, in absolutem Alkohol gelöst, mit 10 g Phenylhydrazin versetzt und in der Kälte stehen gelassen. Nach eintägigem Stehen zeigte sich eine krystallinische Abscheidung, welche aber erst nach 4 Wochen vollständig beendet war. Die abfiltrirte Krystallmasse zeigte nach dem Umkrystallisiren aus viel heifsem Alkohol den Schmp. 178° und war in jeder Beziehung identisch mit dem Phenylhydrazon des Lävulinsäurephenylhydrazids. Es wurden bei diesem Versuche aus 3 g Cyanid 6 g Hydrazon erhalten, während die Theorie 7,1 g verlangen würde. In der alkoholischen Mutterlauge war Blausäure in bedeutender Menge vorhanden und außerdem eine in Alkohol leicht lösliche Verbindung, welche möglicher Weise mit dem von E. Fischer*) aus Blausäure und Phenylhydrazin erhaltenen Additionsproduct $C_7H_9N_3$ identisch ist.

Während Acetylävulinsäure und Lävulinsäurecyanid erst nach längerem Stehen durch Phenylhydrazin vollständig in das Hydrazon umgewandelt werden, erfolgt die Reaction zwischen Lävulinsäurechlorid und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung momentan und quantitativ. Es bildet sich in diesem Falle neben dem Hydrazon vom Schmp. 178° nur salzsaures Phenylhydrazin. Abgesehen von der Zeitdauer der Reaction erfolgt also die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die drei hier in Betracht gezogenen Derivate der Lävulinsäure in ganz entsprechender Weise. Da nun Lävulinsäurechlorid und Lävulinsäurecyanid unzweifelhaft γ -substituirte γ -Lactone sind, so steht nichts mehr im Wege für die Acetylävulinsäure dieselbe Annahme gelten zu lassen. Der Verlauf der Phenylhydrazinreactionen kann dann durch folgende Schemata in übereinstimmender Weise zum Ausdruck gebracht werden :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1933.

Ueber eine neue Darstellungsweise des Äävulinsäurechlorids.

(Widerlegung der Michael'schen Auffassung von der Entstehung der Acetylävulinsäure.)

Das α -Angelicalacton vereinigt sich mit Salzsäure zum Chlorid der Äävulinsäure *) nach der Gleichung :

Neuerdings habe ich eine noch einfachere Darstellungsweise für dieses Chlorid gefunden. Wird Äävulinsäure mit einem Ueberschuß von Acetylchlorid (2 Mol.) versetzt, so tritt nach einiger Zeit heftige Reaction ein, welche man durch Kühlung mäßigen muß, damit das Acetylchlorid nicht ins Kochen geräth. Bei der Destillation im Vacuum ging, nachdem das überschüssige Acetylchlorid und die Essigsäure verdampft waren, alles bei 80° unter 15 mm Druck über. Es ist dies der Siedepunkt, den auch Wolff bei der Destillation des Äävulinsäurechlorids beobachtete. Acetylävulinsäure war somit nicht gebildet worden. Leider fand ich auch die Angabe von Wolff bestätigt, daß das Chlorid selbst im Vacuum nicht unzersetzt destillirt und daß sich im Destillat reichliche Mengen des unter Salzsäureabspaltung entstandenen β -Angelicalactons vorfinden. Für weitere Umsetzungen läßt sich aber auch das rohe nicht destillierte Chlorid verwenden,

*) Wolff, diese Annalen **229**, 249.

es genügt das überschüssig zugesetzte Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum abzusaugen; die dem Chlorid noch beigemengte Essigsäure wird nur in seltenen Fällen einen störenden Einfluss ausüben. Ich erhielt z. B. aus 5 g Lävulinsäure nach dem Behandeln mit Acetylchlorid und Entfernung des überschüssigen Acetylchlorids durch Einwirkung der berechneten Menge Phenylhydrazin 7,5 g (= 60 pC. der theoretischen Menge) reines Phenylhydrazon der Phenylhydrazinlävulinsäure.

Die Bestimmung des Chlorgehaltes der Mutterlauge, welche das bei der Reaction gebildete salzsaure Phenylhydrazin enthielt, ergab einen Gehalt von 1,1 g Chlor entsprechend 4,17 g Lävulinsäurechlorid (oder 72,5 pC. der auf 5 g Lävulinsäure berechneten Menge). Bei einem zweiten Versuch wurden 10 g Lävulinsäure in derselben Weise mit Acetylchlorid in Reaction gebracht und nach dem Abtreiben des überschüssigen Acetylchlorids die zurückbleibende Flüssigkeit mit Wasser auf 500 cbcm verdünnt und in 50 cbcm der Chlorgehalt bestimmt. Gefunden wurden 0,227 g Chlor. Demnach waren aus 20 g Lävulinsäure 8,60 g Chlorid entstanden, d. h. 74,8 pC. der berechneten Menge, welche 11,5 g beträgt.

Nach Angabe von Michael*) soll durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Lävulinsäure Acetylävulinsäure entstehen. Nun geht zwar aus Obigem hervor, dafs diese Reaction zum Chlorid und nicht zum Acetat der Lävulinsäure führt, doch wollen wir einmal annehmen, dieselbe verlief wirklich nach der Vorstellung Michael's, da auf diese Vorstellung ein Erklärungsversuch für die Art der Entstehung der Acetylävulinsäure begründet wird. Es soll nach Michael das Acetylchlorid sich zunächst mit der Ketongruppe der Lävulinsäure verbinden und dann in zweiter Linie Abspaltung von Salz-

*) J. pr. Chem. (1888) **18**, 481.

säure eintreten, wie durch folgende Gleichungen veranschaulicht wird :

Stellen wir uns demgegenüber wieder auf den Boden der Thatsache und setzen, um zur Acetyl­lävulinsäure zu gelangen, Essigsäureanhydrid da, wo Michael Acetylchlorid schreibt, so würde bei einer der obigen entsprechenden Auffassungsweise die Acetyl­lävulinsäure aus einem zunächst entstandenen Diacetat :

unter Abspaltung von Essigsäure hervorgehen. Wäre nun die Lävulinsäure wirklich im Stande sich mit einem Molekül Essigsäureanhydrid additionell zu verbinden, so sollte der Lävulinsäureester eine gleiche Fähigkeit besitzen. Ich habe daher 10 g Lävulinsäureester mit 12 g Essigsäureanhydrid sowohl bei 100° wie bei 160 bis 170° je 12 Stunden erhitzt. In beiden Fällen wurden die Componenten durch Destillation im Vacuum unverändert und quantitativ wieder erhalten. Aehnliche Beobachtungen sind auch von Weinstein*) am Piperoketonsäureester und von Spiegel**) am Methylester der Dihydrocornicularsäure gemacht worden. Ebenso wenig ist es gelungen, den Opiansäureäthylester***) mit Essigsäureanhydrid zu vereinigen.

*) Diese Annalen **226**, 33.

) Daselbst **219, 29.

***) Liebermann und Kleemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2288.

Zufolge der Michael'schen Auffassung würde hier, wie beim Bittermandelöl die Entstehung eines Diacetats zu erwarten sein nach der Gleichung :

Bei Zugrundelegung der Lactonformel für den Opian-säureester

ist es dagegen begreiflich, daß eine Reaction mit Essigsäureanhydrid nicht stattfindet; eine solche wird erst dann wieder möglich, wenn der Aethylrest herausgenommen und durch Wasserstoff ersetzt worden ist.

Wenn nun Michael seine Auseinandersetzung mit dem Ausspruche beschließt (a. a. O. S. 483) : „Es ist ersichtlich, daß diese (oben wiedergegebene) Erklärung dem von Anschütz gemachten Versuch, die Bredt'schen Constitutionsformeln gewisser Ketonsäuren und die Roser'sche Formel der Maleinsäure aufrecht zu erhalten, ihre Hauptstütze wegnimmt“, — so glaube ich demgegenüber gezeigt zu haben, daß dieser Erklärungsversuch Michael's den Thatsachen gegenüber nicht stichhaltig ist.

Wie wenig consequent übrigens Herr Michael seine Betrachtungen durchführt, geht daraus hervor, daß er selbst (a. a. O. S. 504) für die Oxytetrinsäure folgende neue Constitutionsformel aufstellt :

welche der von mir befürworteten Lävulinsäureformel :

durchaus conform ist.

Wenn Herr Michael hier noch denselben Standpunkt ein­nähme, den er 21 Seiten vorher vertrat, so hätte er sich folgender Schreibweise für die Oxytetrinsäure bedienen müssen :

Beiläufig bemerkt hat sich später herausgestellt, daß der Oxytetrinsäure weder die eine noch die andere dieser beiden Formeln zukommt, da dieselbe, wie Gorbow*) gezeigt hat, nichts anderes ist als Mesaconsäure.

Bildungen der Acetyl­lävulinsäure durch Einwirkung von lävulinsaurem Silber auf Acetylchlorid und von essigsaurem Silber auf Lävulinsäurechlorid.

Während die Umsetzung zwischen Acetylchlorid und freier Lävulinsäure zum Lävulinsäurechlorid führt, erhält man durch Einwirkung von Acetylchlorid auf lävulinsaures Silber Acetyl­lävulinsäure. Dieselbe Acetyl­lävulinsäure bildet sich auch aus essigsaurem Silber und Lävulinsäurechlorid. Um bei diesen Reactionen eine Umlagerung möglichst auszuschließen, habe ich die Reagentien mit wasserfreiem Aether verdünnt und die Temperatur nicht über 0° steigen lassen. Die gebildete Acetyl­lävulinsäure krystallisirt dann beim Verdunsten des Aethers im Vacuum aus. Daß die so gewonnenen Acetyl­lävulinsäuren nicht nur unter einander, sondern auch mit derjenigen Verbindung identisch sind, welche aus Lävulinsäure und Essigsäureanhydrid erhalten und im Vorhergehenden ausführlich beschrieben wurde, ergiebt sich unzweifelhaft aus der krystallographischen und optischen Bestimmung, welche Herr Privatdocent Dr. Fock in Berlin auszuführen die Güte hatte.

Fock theilt darüber Folgendes mit :

„Die übersandten 3 Präparate der Acetyl­lävulinsäure sind mit einander identisch, wie ich auf Grund sowohl der kry-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 180 Ref.

stallographischen als auch der optischen Untersuchung bezeugen kann.

Krystallform : monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,6383 : 1 : 0,4621. \quad \beta = 73^{\circ}24'.$$

Beobachtete Formen : $a = (100)$, $b = (010)$, $m = (110)$, $q = (011)$, ganz untergeordnet $c = (001)$ und $o = (\bar{2}11)$.

Farblose kurz prismatische Krystalle.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = 110 : \bar{1}\bar{1}0 = 115^{\circ}-'$		
$q : q = 011 : 011 = 47^{\circ}46'$		
$a : q = 100 : 011 = 74^{\circ}51'$		
$q : m = 011 : 110 = 61^{\circ}-'$		$61^{\circ}12'$
$q : m = 011 : \bar{1}\bar{1}0 = 78^{\circ}8'$		$78^{\circ}24'$
$c : a = 001 : 100 = 73^{\circ}18'$		$73^{\circ}24'$
$o : o = \bar{2}11 : \bar{2}\bar{1}\bar{1} = 48^{\circ} \text{ app.}$		$47^{\circ}50'$
$o : a = \bar{2}11 : \bar{1}00 = 75^{\circ} \text{ app.}$		$75^{\circ}13'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Basis (001).

Die Bildung der bereits bekannten Acetyl-lävulinsäure aus Lävulinsäurechlorid war vorauszusehen, da man hier von einem gechlorten Lacton ausging, dessen Umsetzung mit essigsaurem Silber nach aller Wahrscheinlichkeit in folgender Weise verlaufen mußte :

Weniger selbstverständlich schien es, daß die gleiche Acetyl-lävulinsäure auch aus lävulinsaurem Silber und Acetylchlorid entstehen würde, weil bisher kein Anhaltspunkt dafür vorhanden war, ob das lävulinsäure Silber als Salz der Acetopropionsäure

oder als Salz eines γ -Hxdroxyvalerolactons

zu betrachten sei. Die Umsetzung des Silbersalzes mit Acetylchlorid spricht für die Annahme der letzteren Formel.

Nach den vorliegenden Untersuchungen ist es eine gemeinsame Eigenschaft fast aller γ -Keton- und γ -Aldehydsäuren (γ -Oxy- γ -lactone) gut krystallisirte und verhältnißmäßig beständige Acetate zu bilden. Ich erinnere z. B. an folgende Verbindungen :

Es ist anzunehmen, daß die in dieser Abhandlung beschriebenen Reactionen der Ävulinsäure bei anderen analog constituirten Verbindungen sich wiederfinden werden. Hoffentlich führt ein weiteres Studium dieser Reactionen die Frage nach der Constitution der s. g. γ -Keton- und γ -Aldehydsäuren zu einer entgültigen Entscheidung.

¹⁾ Jackson und Hill, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1673.

²⁾ Racine, diese Annalen **239**, 84.

³⁾ Liebermann und Kleemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2287.

⁴⁾ Anschütz, diese Annalen **254**, 152.

⁵⁾ Gabriel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 921.

⁶⁾ v. Pechmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1865.

⁷⁾ v. Pechmann, daselbst **15**, 889.

⁸⁾ Spiegel, diese Annalen **219**, 25.