

welche dabei stattfindet, ist ohne Zweifel der bei der Lösung des Jodstickstoffs analog :



Das Cyansilber löst sich natürlich in dem Ueberschuß von Cyankalium auf.

Berlin, II. chemisches Universitätslaboratorium.

## Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Lactone;

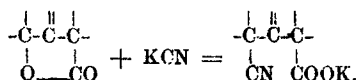
von *Wilhelm Wislicenus*.

(Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Würzburg.)

(Eingelaufen den 22. März 1886.)

Das feste Cyankalium ist befähigt, sich bei höherer Temperatur an einige  $\gamma$ -Lactone anzulagern, indem unter Lösung der Lactonbindung das Kaliumsalz einer cyanirten Carbonsäure entsteht, welche sich durch Verseifen leicht in die entsprechende Dicarbonsäure überführen läßt. Die Reaction entspricht der Addition von Alkalihydraten, Wasser \*) und Halogenwasserstoffsäuren \*\*) zu den Lactonen.

Der Vorgang läßt sich in folgender allgemeinen Gleichung darstellen :



\*) Fittig und Rühlmann, diese Annalen **226**, 346.

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

Im Nachstehenden soll über die Versuche mit Phtalid und mit Valerolacton berichtet werden; über das erstere ist schon früher \*) kurze Mittheilung erfolgt.

### I. Phtalid und Cyankalium.

Die hier zu beschreibenden Versuche habe ich auf Veranlassung meines Vaters unternommen und mir das Phtalid nach der von ihm \*\*) angegebenen Methode (durch Reduction von Phtalsäureanhydrid) dargestellt.

Es ist nothwendig, ohne Lösungsmittel zu arbeiten; in alkoholischer Lösung erfolgt kaum eine Reaction, in wässriger Lösung veranlaßt Cyankalium nur die Bildung der Oxy-säure.

Den besten Erfolg gab folgendes Verfahren: Phtalid wird in Portionen von 10 bis 20 g mit etwa der gleichen Menge trockenem Cyankalium von 96 pC. fein gemischt und im Oelbad auf 180 bis 185° erhitzt. Bei 175° ungefähr beginnt die anfangs breiige Masse sich dunkel zu färben und nach 3 bis 4 Stunden kann man ein rasch fortschreitendes Erstarren der flüssigen Schicht bemerken. In diesem Augenblick läßt man erkalten. Die Schmelze enthält kein Phtalid mehr und wird gewöhnlich von wenig kaltem Wasser mit dunkelrother Farbe gelöst. Versetzt man diese Lösung mit verdünnter Säure bis eben zur bleibenden Trübung, so scheidet sich der größte Theil einer färbenden Verunreinigung dick-ölig aus. Man filtrirt, schüttelt eventuell noch mit Thierkohle und säuert nach abermaligem Filtriren an. Es fällt ein schwach gefärbter körnig krystallinischer Niederschlag in erheblicher

---

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 172.

\*\*) J. Wislicenus, daselbst **17**, 2178.

Menge (90 bis 95 pC. vom angewandten Phtalid) aus. Der Mutterlauge entzieht Aether noch ein wenig von derselben Substanz.

Erhitzt man die erwähnte Mischung zu lange oder höher als angegeben, so bläht sich die Masse etwas auf und löst sich nach dem Erkalten nicht mehr vollständig in Wasser : es bleibt ein schwammiger, schwer zu reinigender Rückstand — das Kalisalz einer complicirten stickstoffhaltigen Säure, über deren noch nicht abgeschlossene Untersuchung ich unten (S. 110 ff.) berichten werde. Ist dieser Körper entstanden, so versetzt man am besten mit Salzsäure bis zur neutralen Reaction (die Lösung reagirt von überschüssigem Cyankalium alkalisch). Hierbei scheidet er sich vollständig ab und kann durch Filtriren von der Mutterlauge getrennt werden, welche dann wie angegeben weiter zu behandeln ist.

Der ersterwähnte körnige Niederschlag kann durch Umkrystallisiren aus Benzol oder besser aus schwach erwärmtem Eisessig (beim höheren Erwärmen tritt Zersetzung ein) gereinigt werden und zeigt die Eigenschaften einer cyanirten Säure von der erwarteten Zusammensetzung  $C_9H_7NO_2$ .

Die Analyse lieferte folgende Resultate :

- I. 0,1451 g gaben 0,3569  $CO_2$  und 0,0622  $H_2O$ .
- II. 0,1795 „ „ 0,4441 „ „ 0,0743 „
- III. 0,3995 „ „ 28,9 cbcm Stickstoff bei 12° und 761 mm Luftdruck.

	Berechnet für $C_9H_7NO_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	67,08	67,08	67,47	—
H	4,35	4,76	4,57	—
N	8,70	—	—	8,59.

In reinem Zustand stellt die Säure ein weißes undeutlich krystallisirtes Pulver dar, welches bei 116° unter Zersetzung schmilzt und von Ammoniak, Alkalien und Alkalicar-

bonaten leicht aufgenommen wird. Sehr leicht löst sie sich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, fast gar nicht in Wasser und kaltem Eisessig.

Von den Salzen wurde das des Calciums näher untersucht. Auf Zusatz von Chlorcalcium zu der mit Salzsäure neutralisirten ammoniakalischen Lösung der Säure scheiden sich glänzende Blättchen ab, welche sich in kochendem Wasser langsam lösen, beim Abkühlen aber nicht wieder auskrystallisiren. An der Luft getrocknet haben sie die Zusammensetzung  $(C_9H_6NO_2)_2Ca + 2H_2O$ . Das Krystallwasser entweicht vollständig bei  $110^\circ$ , zum Theil schon unter  $100^\circ$ .

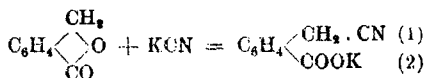
I.	0,2631 g	gaben	0,0227 $H_2O$	und	0,0893 $CaSO_4$ .
II.	0,1711 „	„	0,0156 „	„	0,0571 „
			Berechnet für		Gefunden
			$(C_9H_6NO_2)_2Ca + 2H_2O$		I. II.
Ca		10,10		9,98	9,82
$H_2O$		9,09		8,63	9,12

Das Baryumsalz ist leicht in Wasser löslich, das Silbersalz ist amorph und unbeständig.

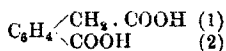
Nach ihrer Bildungsweise ist die Säure die

*Benzylcyanid-orthocarbonsäure*

und entsteht nach folgender Gleichung :



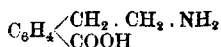
Mit größter Leichtigkeit gelingt es daraus die zweibasische Säure



die *Phenyllessig-o-carbonsäure*

zu gewinnen. Diese leichte Verseifbarkeit der Cyangruppe

liefs eine Anzahl Reductionsversuche mißlingen, die ich anstellte, um zu einer Amidosäure



zu gelangen. Dieselbe würde wegen der Möglichkeit einer inneren Anhydrisirung und Bildung eines *Isohydrocarbostyrils* von Interesse gewesen sein.

Die Anwesenheit von Alkali oder Säure verursachte immer die Bildung der Phenylessigorthocarbonsäure als Hauptproduct, welche durch den Schmelzpunkt 175° nachgewiesen wurde.

Als Reductionsmittel wurden angewendet Natriumamalgam, Natrium und Alkohol (nach L a d e n b u r g \*)), Zink und Salzsäure, Zinkstaub und Essigsäure.

Der gleichen Schwierigkeit war W e d d i g e \*\*) begegnet, als er den Cyankohlensäureester zu Glycocoll reduciren wollte. W a l l a c h \*\*\*) war darauf die Reduction geglückt durch ganz allmählichen Zusatz von Salzsäure zur alkoholischen, mit Zink versetzten Lösung des Cyankohlensäureesters. Selbst die Befolgung dieser Vorschrift führte in meinem Falle zum gleichen Resultat, wie die übrigen Versuche. Als ich statt wässriger Salzsäure Eisessig anwendete, erhielt ich einen Körper vom Schmelzpunkt 107 bis 108°, der aus Wasser in feinen glänzenden Nadelchen krystallisirte, in Alkohol, Aether und heifsem Benzol leicht, in kaltem Benzol schwerer löslich war. Auch er enthielt keinen Stickstoff, lieferte beim Kochen mit Natronlauge die Phenylessig-orthocarbonsäure und da dabei deutlich der Geruch nach Alkohol wahrgenommen wer-

---

\*) Ber. d. d. chem. Gesellschaft 18, 2956.

\*\*) Journ. f. prakt. Chem. 10, 207.

\*\*\*) Diese Annalen 104, 13.

den konnte, war es unzweifelhaft, daß ein Aethylester vorlag.

Die Analyse erwies ihn als den Monoäthylester  $(C_7H_5) \begin{smallmatrix} COOH \\ COOC_2H_5 \end{smallmatrix}$ .

0,1242 g gaben 0,2863  $CO_2$  und 0,0638  $H_2O$ .

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4$	Gefunden
C	63,46	62,87
H	5,77	5,71.

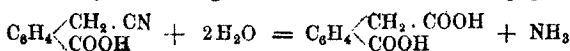
Der Mangel im Kohlenstoffgehalt rührt wohl von etwas beigemengter freier Säure her; über die Natur des Körpers wird trotzdem kein Zweifel sein, zumal da derselbe auch, wie zu erwarten, durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf das später zu besprechende Anhydrid der zweibasischen Säure erhalten werden kann.

*Phenyllessigorthocarbonsäure-Isuvitinsäure.*

Kocht man die Benzylcyanidorthocarbonsäure mit überschüssiger Natronlauge, so entwickelt sich viel Ammoniak und aus der erkalteten Lösung fällt Salzsäure einen reichlichen krystallinischen Niederschlag, von welchem sich durch Eindampfen der Mutterlauge noch mehr gewinnen läßt. Man reinigt am besten durch Umkrystallisiren aus Eisessig und darauf aus Wasser. Gewöhnlich erhält man kurze dicke Prismen mit schiefer Endfläche, oft aber auch sehr eigenthümliche Aggregate. Dieselben sind in regelmässiger Ordnung aus schief zugespitzten farblosen Blättchen von Glasglanz zusammengesetzt, so daß das Ganze einer zweischneidigen Säge nicht unähnlich ist.

Die Substanz ist eine starke stickstofffreie Säure; sie löst sich in Carbonaten, ihre wässerige Lösung schmeckt und reagirt sauer. Bei  $175^{\circ}$  ( $1\frac{1}{2}^{\circ}$  höher als in der vorläufigen Publication angegeben) schmilzt sie unter Abgabe von Wasser; bei höherem Erhitzen zersetzt sie sich.

Die Analyse bestätigt die nach der Umsetzungsgleichung :



erwartete Formel  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ .

(I und II sind mit einem noch schwach gefärbten, III mit einem ganz reinen Präparat ausgeführt.)

I.	0,1509 g	gaben	0,3308	$\text{CO}_2$	und	0,0618	$\text{H}_2\text{O}$ .
II.	0,2107	"	"	0,4660	"	"	0,0823 "
III.	0,1801	"	"	0,3961	"	"	0,0742 "

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	60,00	59,77	60,32	59,98
H	4,44	4,57	4,32	4,58.

Diese Säure, die oben schon als

### *Phenyllessigorthocarbonsäure*

bezeichnet wurde, ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und Aether, unlöslich in Benzol und Chloroform.

Zur weiteren Charakterisirung wurden das Silber-, Calcium- und Baryumsalz dargestellt.

Das erstere, durch Fällen der Ammonsalzlösung mit Silbernitrat gewonnen, stellt einen zähflockigen, bald pulverig werdenden weissen Niederschlag dar, der unlöslich in Wasser und lichtbeständig ist. Die Analyse liefert die von der Theorie geforderten Zahlen :

I.	0,3802 g	gaben	0,2077	Silber.
II.	0,1703 g	"	0,0931	Silber, 0,1785 $\text{CO}_2$ und 0,0267 $\text{H}_2\text{O}$ .
III.	0,3006 g	"	0,1641	" 0,3022 " " 0,0435 "

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{Ag}_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
Ag	54,82	54,63	54,67	54,59
C	27,41	—	27,77	27,41
H	1,52	—	1,76	1,60.

Das in Wasser schwer lösliche *Calciumsalz* wurde auf analoge Weise durch Fällern des Ammonsalzes mit Chlorcalcium dargestellt. Es ist ein weißes, fein krystallinisches Pulver, welches lufttrocken die Formel  $C_9H_6O_4Ca + 2H_2O$  besitzt und sein Krystallwasser schon im Exsiccator langsam abgibt.

0,2101 g gaben bei  $110^\circ$  0,0300 Wasser ab und lieferten 0,0460 CaO.

	Berechnet für $C_9H_6O_4Ca + 2H_2O$	Gefunden
H <sub>2</sub> O	14,17	14,28
Ca	15,75	15,64.

Das in Wasser leicht lösliche *Baryumsalz* wurde durch Neutralisiren der Säure mit Baryhydrat erhalten. Beim Verdunsten des Wassers blieben weiße krystallinische Krusten zurück, welche lufttrocken nur 2 bis 3 pC. Wasser enthielten. Es scheint, daß ein krystallwasserhaltiges Salz nur in kalter wässriger Lösung existirt und daß dieses leicht löslich ist. Erwärmt man nämlich die Lösung, so scheiden sich glänzende Blättchen aus, welche beim Abkühlen von der Mutterlauge langsam wieder gelöst werden und das schwer lösliche wasserfreie Salz  $C_9H_6O_4Ba$  darstellen. Undeutlicher ist dieselbe Erscheinung beim Calciumsalz. Baryumbestimmungen ergaben folgende Resultate :

I. 0,1514 g des in Krusten erhaltenen, bei  $100^\circ$  getrockneten Präparats gaben 0,1114 g BaSO<sub>4</sub>.

II. 0,2234 g aus erwärmter wässriger Lösung ausgeschiedener Krystalle gaben 0,1646 BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet für $C_9H_6O_4Ba$	Gefunden	
		I.	II.
Ba	43,49	43,18	43,32.

Beim Schmelzen verliert die Phenylessigorthocarbonsäure 1 Mol. Wasser (gef. 11 pC., ber. 10 pC.). Das dabei entstehende *Anhydrid* läßt sich bequemer rein darstellen nach

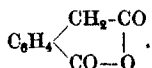


der Anschütz'schen Methode\*) mit Acetylchlorid. Beim Erkalten der vom Acetylchlorid befreiten Flüssigkeit erstarrt dieselbe zu einem Brei weißer Nadelchen, welche aus heißem Benzol in Gestalt langer dünner Prismen vom Schmelzpunkt 140,5 bis 141° krystallisiren. Sie sind in Chloroform sehr leicht, in Aether sehr schwer löslich. Die Analyse giebt die erwarteten Zahlen.

0,1174 g gaben 0,2863 CO<sub>2</sub> und 0,0398 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	Gefunden
C	66,67	66,51
H	3,70	3,77.

Das Anhydrid besitzt demnach folgende Constitution :



Es sublimirt leicht, dem Phtalsäureanhydrid ähnlich, zer-  
setzt sich jedoch bei dem Versuch es zu destilliren. Beim  
Kochen mit Wasser geht es in die freie Säure über, mit  
Resorcin und concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbad  
erhitzt, verhält es sich dem Phtalsäureanhydrid ähnlich : Beim  
Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit Alkali zeigt sich  
eine prachtvoll grüne Fluorescenz.

Bei der Destillation des phenylelessigorthocarbonsauren  
Calciums mit der zehnfachen Menge Natronkalk entstand  
Toluol, welches bei 109,5 bis 111° destillirte. (Siedepunkt  
des Toluols 110,3°.)

0,1778 g gaben 0,5944 CO<sub>2</sub> und 0,1436 H<sub>2</sub>O.

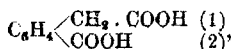
	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Gefunden
C	91,30	91,17
H	8,70	8,97
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,14.

---

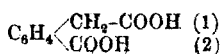
\*) Diese Annalen **226**, 1.

In geringer Menge hatte sich auch Anthracen gebildet, welches ja leicht beim Glühen aus Toluol entsteht \*).

Es hat sich herausgestellt, daß diese Säure :



deren Constitution durch das Vorstehende bewiesen ist, mit der im Jahre 1866 von Barth und Hlasiwetz \*\*) aus dem Gummigutt gewonnenen, ihrer Constitution nach bis vor einem Jahre unbekannten *Isovitinsäure* identisch ist. Die hier angeführten Thatsachen stimmen mit den Angaben der Verfasser überein bis auf den Schmelzpunkt, welchen Barth und Hlasiwetz zu „etwa 160°“ fanden. Nun hat aber J. Schreder \*\*\*) fast gleichzeitig mit mir Versuche veröffentlicht, wonach er auf dem analytischen Weg für die Isovitinsäure die Formel :



und damit die Identität mit der Phenyleessigorthocarbonsäure nachweist und den Schmelzpunkt zu 175° angiebt. Er nennt die Säure Homoorthophtalsäure.

*Einwirkung des Cyankaliums auf Phthalid bei Temperaturen über 190°.* — Es wurde bereits erwähnt, daß man bei der Darstellung der Benzylcyanidorthocarbonsäure die Vorsicht beobachten muß, nicht zu lange und zu hoch zu erhitzen.

Läßt man nämlich die Temperatur einige Zeit über 190° oder nur kurz über 200° †) steigen, so bemerkt man eine

\*) Berthelot, diese Annalen **142**, 254.

\*\*) Diese Annalen **138**, 68.

\*\*\*) Monatshefte **6**, 168.

†) Alle diese Temperaturangaben können natürlich nur ungefähre sein. Dauer und Intensität der Erhitzung wirken eben zu-

Veränderung in der Reactionsmasse, welche an einzelnen Stellen eine zähflüssige blasige Beschaffenheit anzunehmen scheint. Wie erwähnt, bleibt beim Versetzen mit Wasser ein voluminöser Rückstand von gelber Farbe, welcher durch Neutralisiren der Flüssigkeit mit Säure vollständig abgeschieden wird.

Da es mir vorläufig nicht vergönnt ist, die Untersuchung dieser merkwürdigen Substanz zu vollenden, so lasse ich die bisher gewonnenen Resultate als Bruchstück folgen.

Die voluminöse Masse wurde bei 110° getrocknet und fein pulverisirt. Durch wiederholtes und lang andauerndes Kochen mit viel 90 procentigem Alkohol gelang es, fast die ganze Menge mit tiefbrauner Farbe in Lösung zu bringen. Aus den einzelnen Auszügen schieden sich beim Abkühlen reichliche Flocken ab, welche sich unter dem Mikroskop als Aggregate haarfeiner Nadelchen erwiesen. Oefteres Umkrystallisiren und Kochen mit Thierkohle lieferte ein weißes Präparat, welches sich beim Erhitzen auf dem Platinblech zu einer sehr voluminösen Kohle aufblähte und nach dem vollständigen Verbrennen kohlen-saures Kali zurückliefs.

Der Gehalt an Kalium wechselte zwischen 10 und 11,6 pC. Das Salz zeigte einen bitteren Geschmack, enthielt Stickstoff, löste sich in heißem Wasser und kochenden Lösungen von Alkalien. Beim Erkalten schied es sich aber in so feinen verfilzten Nadelchen ab, dafs eine Trennung von der Mutterlauge nicht gelang.

Rein konnte das Silbersalz durch Fällen der heißen wässerigen Lösung mit Silbernitrat als weißer, vollkommen

---

sammen. Die genannte Reaction erfolgt auch bei noch niedrigerer Temperatur, wenn man nur lange genug erhitzt.

unlöslicher und lichtbeständiger Niederschlag erhalten werden. Die Analysen desselben werden unten angeführt.

Durch Erwärmen der Kaliverbindung mit Salzsäure entstand die freie Säure. Bequemer liefs sie sich erhalten durch Lösen der unreinen ursprünglichen Substanz in heifsem Eisessig, aus welchem sie sich beim Erkalten fast vollständig in denselben Formen (zu Flocken vereinigte mikroskopische Nadelchen) abscheidet, wie sie ihr Kalisalz aufweist.

Sie schmilzt unter Zersetzung bei 240 bis 245°, ist etwas löslich in Alkohol und heifsem Wasser, gar nicht in Aether, Benzol u. s. w. Der Geschmack ist ebenfalls sehr bitter. Auf Lackmus zeigen weder die Lösungen der Säure noch des Kalisalzes irgend welche Einwirkung.

Die Analysen stimmen gut überein und führen zu einer Formel, in welcher (bei dem grofsen Molecul unvermeidlich) nur über die Anzahl der Wasserstoffatome einige Unsicherheit herrscht.

Die Verbindung hat die Zusammensetzung  $C_{18}H_{(12-14)}N_2O_3$ .

- I. 0,1155 g gaben 0,2997  $CO_2$  und 0,0462  $H_2O$ .  
 II. 0,1009 g " 0,2620 " " 0,0401 "  
 III. 0,1137 g " 0,2941 " " 0,0462 "  
 IV. 0,2025 g " 16,6 cbcm Stickstoff (bei 12° und 738 mm).  
 V. 0,2200 g " 17,5 " " ( " 10° " 737 " ).

(I., II. und IV. einerseits und III. und V. andererseits rühren von zwei verschiedenen Darstellungen her.)

	Berechnet für		Gefunden				
	$C_{18}H_{14}N_2O_3$	$C_{18}H_{12}N_2O_3$	I.	II.	III.	IV.	V.
C	70,59	71,05	70,77	70,82	70,54	—	—
H	4,58	3,95	4,44	4,41	4,51	—	—
N	9,15	9,21	—	—	—	9,48	9,23

Die Analysen des Silbersalzes erweisen, dafs nur 1 Wasserstoffatom durch Silber ersetzt ist.

- I. 0,1216 g gaben 0,0316 Silber.  
 II. 0,1215 g " 0,0317 "

III. 0,1192 g gaben 0,0309 Silber, 0,2269 CO<sub>2</sub> und 0,0329 H<sub>2</sub>O.

IV. 0,1348 g „ 0,2586 CO<sub>2</sub> und 0,0384 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für		Gefunden			
	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O Ag	C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ag	I.	II.	III.	IV.
Ag	26,15	26,28	25,99	26,09	25,92	—
C	52,30	52,55	—	—	51,91	52,32
H	3,13	2,68	—	—	3,07	3,17.

Annähernd stimmt auch der Kaligehalt mit dieser Formel überein (gef. 10 bis 11,6 pC., ber. 11,3 resp. 11,4 pC.).

Die Säure zeigt eine grofse Beständigkeit, weder mehrstündiges Kochen mit starker Natronlauge noch mit concentrirter Salzsäure verändern sie; ebenso wenig wirken Zink und Eisessig und Chromsäure ein. Kaliumpermanganat entfärbt sich bei längerem Kochen in alkalischer Lösung. Salzsäure wirkt überhaupt erst oberhalb 200° ein und liefert eine Säure, die noch Stickstoff enthält. Derselbe ist also jedenfalls nicht mehr in Form von Cyan vorhanden.

## II. Valerolacton und Cyankalium.

Das Valerolacton stellte ich aus der Lävulinsäure durch Reduction mit zweiprocentigem Natriumamalgam dar \*).

Die Reaction mit Cyankalium erfolgt erst bei sehr hoher Temperatur. Es wurden deshalb je 10 g des Lactons mit ungefähr 8 g Cyankalium in Röhren eingeschlossen und diese so lange auf 280 bis 290° erhitzt, bis nach dem Erkalten im Rohr keine Flüssigkeit mehr bemerkt werden konnte. Gewöhnlich ist dies nach 3 bis 5 Stunden der Fall. Die Reactionsmasse hat dann das Aussehen einer erstarrten Schmelze von schwarzer Farbe. Sie ist in Wasser bis auf geringe Spuren vollkommen löslich. Die wässrige Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt, um unverändertes Lacton zu ent-

\*) Wolff, diese Annalen **208**, 104.

fernen und dann stark angesäuert. Nach einigem Stehen setzten sich ölige Verunreinigungen ab, von welchen die Flüssigkeit befreit wurde. Diese wurde mehrmals mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. Er hinterließ eine beträchtliche Menge eines dunkel gefärbten Oeles, welches nicht zum Erstarren zu bringen war, sich dagegen durch Destillation unter vermindertem Druck reinigen ließ. Bei etwa 100 mm Quecksilberdruck wurde der bis 180° übergehende Theil besonders aufgefangen. Es erwies sich als Valerolacton, welches sich bei jeder Destillation in geringer Menge zu bilden scheint. Die folgende Fraction, bei etwa 180 bis 220° aufgefangen, besitzt eine gelbliche Farbe, siedet bei gewöhnlichem Luftdruck unter theilweiser Zersetzung bei etwa 275° und erstarrt in der Kälte langsam zu einem Krystallbrei. Durch Absaugen und Abpressen zwischen Papier wurden die öligen Theile entfernt. Die nun rein weißen Krystalle lösen sich ziemlich leicht in Wasser und Benzol, sehr leicht in Chloroform, schwerer in Aether. Aus letzterem unkrystallisirt zeigt die Substanz die Formen kleiner Prismen, welche sich concentrisch zu Gruppen vereinigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 95 bis 96° und erhöht sich nicht mehr bei weiterem Umkrystallisiren.

Die Analyse führte zur Formel  $C_6H_9NO_2$ .

I. 0,1071 g gaben 0,2232  $CO_2$  und 0,0697  $H_2O$ .

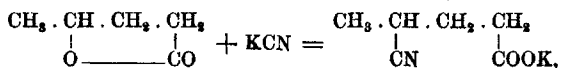
II. 0,1846 „ „ 18,0 cbcm Stickstoff bei 10° und 739 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_9NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	56,69	56,84	—
H	7,09	7,23	—
N	11,02	—	11,3b

Das Silbersalz, welches durch Fällen der Ammonsalzlösung mit Silbernitrat erhalten wurde, bildet einen weißen

flockigen Niederschlag, welcher sich bald zersetzt und nicht weiter untersucht wurde.

Die Säure bildet sich nach der Gleichung :



ist also

*γ-Cyanvaleriansäure*

und muß beim Verseifen die bereits dargestellte  $\alpha$ -Methylglutarsäure \*) liefern; eine Voraussetzung, welche sich durch den Versuch bestätigte.

Kocht man nämlich die cyanirte Säure oder am besten gleich das beim Ausschütteln mit Aether erhaltene Oel mit Natronlauge, bis der auftretende Ammoniakgeruch verschwunden ist, säuert an und schüttelt mehrmals mit Aether aus, so hinterläßt dieser ein wenig gefärbtes, im Exsiccator sofort erstarrendes Oel. Ist es nicht rein, so kann man die wässerige Lösung mit kohlensaurem Kalk und die davon abfiltrirte Lösung mit Thierkohle kochen, den Kalk mit Schwefelsäure ausfällen und eindampfen. Aus sehr concentrirter Lösung krystallisirt dann die Säure aus. Aus Benzol, in welchem sie weniger leicht löslich ist, als in Alkohol, Aether und Wasser, erhält man kleine Prismen vom Schmelzpunkt 77°.

Die Eigenschaften stimmen mit den von J. Wislicenus und Limpach sowie von Kiliani angegebenen vollkommen überein. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten

0,1998 g gaben 0,3623 CO<sub>2</sub> und 0,1254 H<sub>2</sub>O.

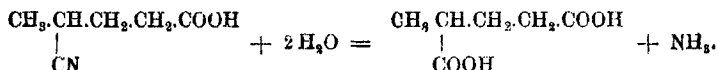
	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C	49,32	49,45
H	6,85	6,97.

\*) J. Wislicenus und Limpach, diese Annalen **192**, 134, Kiliani, diese Annalen **218**, 369.

Das Silbersalz, aus der Lösung des Kalksalzes durch Fällen mit Silbernitrat als weißes amorphes lichtbeständiges Pulver erhalten, gab den mit der Theorie übereinstimmenden Silbergehalt :

0,2437 g gaben 0,1456 Silber, d. i. 59,75 pC. (berechnet 60,00 pC.).

Die *α-Methylglutarsäure* ist also nach folgender Gleichung entstanden :



Die hohe Temperatur, bei welcher die Anlagerung des Cyankaliums erfolgt, läßt voraussehen, dafs nur die beständigsten der lactonartigen Verbindungen dieser Reaction unterworfen werden können.

Ich habe versucht, Cyankalium auf Saccharin, von welchem ich ein Präparat der Freundlichkeit des Herrn Professor Scheibler verdanke, einwirken zu lassen, habe den Gegenstand aber verlassen, weil die Reactionsproducte wenig einladende Eigenschaften zeigten. Aus demselben Grund habe ich einige Versuche mit dem Lactid nicht weiter verfolgt.