

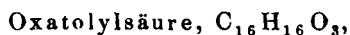
529. A. Spiegel: Ueber die Vulpinsäure.

Zweite Mittheilung.

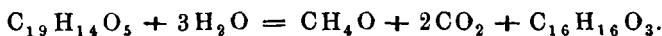
(Mith. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 4. December.)

Nach den Versuchen, über welche ich in meiner ersten Mittheilung¹⁾ berichtet habe, war es angezeigt, zum Zweck der Aufklärung des inneren Aufbaues der Vulpinsäure zunächst dasjenige ihrer Zersetzungsprodukte, dessen Constitution bis jetzt unbekannt geblieben war, nämlich die



einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Möller und Strecker²⁾ erhielten sie neben Methylalkohol und Kohlensäure beim Kochen von Vulpinsäure mit Kalilauge von 1.05—1.10 spec. Gew. Die Zersetzung verläuft nach der Gleichung:



Erwähnte Forscher geben ausserdem an, dass die Oxatolylsäure bei 154° schmilzt, einbasisch ist und beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in Toluol und Oxalsäure gespalten wird nach der Gleichung



Diese Angaben konnte ich bestätigen, nur fand ich den Schmelzpunkt der mehrmals aus Alkohol und aus Benzol krystallisirten Oxatolylsäure zwischen 156 und 157° liegend.

Betrachtet man sich die Formel der Oxatolylsäure, $C_{16}H_{16}O_3$, näher und bedenkt, dass zur Verleihung des Charakters einer einbasischen Säure nur zwei Sauerstoffatome nothwendig sind, so bleibt noch ein drittes Sauerstoffatom, das entweder einer Keton- oder einer Hydroxylgruppe angehören konnte.

Natriumamalgam lässt die Oxatolylsäure unverändert und konnte daher eine reducibare Ketongruppe nicht in ihr vorhanden sein, wohl aber eine Hydroxylgruppe.

Um das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe nachzuweisen, wurde zunächst versucht an ihrer Stelle Chlor in die Oxatolylsäure einzuführen. Wird Oxatolylsäure zu diesem Zweck mit Phosphor-pentachlorid auf dem Wasserbade behandelt und die Reaktionsmasse in Wasser gegossen, so erhält man zwar eine in Wasser viel leichter als die Oxatolylsäure lösliche und daraus in glasglänzenden, farblosen, klinorhombischen Prismen anschliessende Säure; doch enthält dieselbe

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1629.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 118, 56.

kein Chlor, sondern ist der Phosphorsäureester der Oxatolylsäure, wie eine Bestimmung der darin enthaltenen Phosphorsäure lehrte.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2 \cdot PO_3H_2$
P	9.30	9.19 pCt.

Erhitzt, schmilzt der Ester bei 160° und fängt unmittelbar darauf zu sieden an, wie es scheint, unter Bildung des weiter unten erwähnten Anhydrids. Die Entstehung eines Phosphorsäureesters ist nicht anders als durch das Vorhandensein einer alkohol- oder carbinolartigen Hydroxylgruppe in der Oxatolylsäure zu erklären.

Der Hydroxylwasserstoff lässt sich auch nicht durch Acetyl ersetzen, denn mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid gekocht liefert die Oxatolylsäure statt einer acetylierten Säure einen anhydridartigen Körper in Form eines farblosen Oeles, das in Sodalösung und Natronlauge vollkommen unlöslich ist, beim Stehen zähe wird, aber selbst nach Monaten nicht erstarrt. Es ist leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln ausser wässrigen und ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Ob der Charakter dieses Körpers ein lactidartiger, oder der eines ächten inneren Anhydrids ist, habe ich noch nicht festgestellt, doch spricht seine Entstehung ebenfalls für das Vorhandensein in der Oxatolylsäure von einer Hydroxylgruppe, die sich mit sauren Gruppen leicht zu Estern condensirt.

Die nächste Aufgabe, das Hydroxyl durch Wasserstoff zu ersetzen, um von der so zu erhaltenden Carbonsäure eines Kohlenwasserstoffes der Constitution der Oxatolylsäure näher zu kommen, blieb deshalb ungelöst, weil concentrirte Jodwasserstoffsäure selbst bei 160° kaum auf Oxatolylsäure einwirkt und bei höherer Temperatur die Bildung von Kohlenwasserstoffen veranlasst, die nicht zur näheren Untersuchung einluden.

Da man auf diese Weise nicht zum Ziele gelangte, so war der nächste Gedanke, zu versuchen, die Oxatolylsäure synthetisch darzustellen und so ihre Constitution ausser Zweifel zu setzen. Ihr Zerfallen in Oxalsäure und Toluol führte zu der am nächsten liegenden Annahme, dass sie eine Dibenzylglycolsäure sei. Diese Annahme hat sich bestätigt und gelang es durch Addition von Blausäure zu Dibenzylketon und nachheriges Verseifen des so erhaltenen Nitrils, die Dibenzylglycolsäure darzustellen und deren Identität mit der Oxatolylsäure nachzuweisen.

Nitril der Dibenzylglycolsäure. Es wird am besten nach der Methode dargestellt, welche Wislicenus und Urech¹⁾ zur Bereitung von Acetoncyanhydrin verwendeten. Man zerreibt 1 Molekül Dibenzylketon mit etwas mehr als 1 Molekül reinem Cyankalium in

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 255.

einem Mörser und fügt unter fortgesetztem Reiben der immer trockner werdenden Masse tropfenweise 1 Molekül Chlorwasserstoff in Form von rauchender Salzsäure hinzu. Ist alle Salzsäure verbraucht, so gibt man noch ein weiteres Molekül hinzu, zerreibt mit viel Wasser zum Lösen der Salze und filtrirt das unlösliche Nitril ab.

Aus heissem Alkohol krystallisirt das Nitril in farblosen, flachen Rhomben und genügen zwei Krystallisationen, um es völlig rein zu erhalten. Seine Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{15}NO$
C	80.89	81.01 pCt.
H	6.33	6.32 -

Erhitzt man es für sich, so erweicht es bei 110° , wird bei 113° flüssig und siedet dann unter Entweichen von Blausäure so lange, bis reines Dibenzylketon zurückbleibt. Beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser zerfällt es ebenfalls in Blausäure und Dibenzylketon.

Dibenzylglycolsäure. Gegen concentrirte Salzsäure ist das Nitril selbst bei Wasserbadtemperatur sehr beständig. Erst bei 140° wird es verseift, doch ist die Ausbeute an Säure in Folge des leichten Zerfallens des Nitrils bei dieser Temperatur keine gute. Aus dem gebildeten braunen Oel lässt sich die entstandene Dibenzylglycolsäure durch Sodalösung ausziehen, durch Fällen der alkalischen Lösung mit Säure und Umkrystallisiren des Gefällten aus Alkohol und aus Benzol leicht rein gewinnen. Sie zeigt dann genau das Aussehen und Verhalten der Oxatolylsäure.

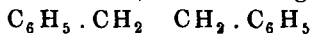
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3$
C	74.78	75.00 pCt.
H	6.39	6.21 -

Eine Analyse des Silbersalzes ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3 \cdot Ag$
Ag	30.08	29.75 pCt.

Die Dibenzylglycolsäure schmilzt bei $156-157^{\circ}$, zerfällt beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in Oxalsäure und Toluol und liefert, mit Essigsäureanhydrid erhitzt, dasselbe in Alkalien unlösliche und mit Wasserdämpfen ziemlich flüchtige Anhydrid wie die Oxatolylsäure. Die zwei Säuren sind somit identisch und die Oxatolylsäure ist eine diphenylirte Oxyisobuttersäure, ein Homologes der Benzyl-



säure nach dem Schema:



München, 1. December 1880.