

einfaches Anilin- und CS-Derivat nichts Auffallendes, nachdem von Liebermann (diese Berichte XIII, 687) nachgewiesen ist, dass die Phenylsulfurethanäther durch Einwirkung von Schwefelsäure in Sulfokohlensäureäther und Anilin zerlegt werden; immerhin aber ist es merkwürdig, dass das sonst so leicht bewegliche Chloratom der Chloroessigsäure bei der ersteren Reaktion ausser Betheiligung bleibt.

Die Darstellung des Anilids der Chloroessigsäure aus dem Aether der Säure und Anilin ist uns bis jetzt nicht gelungen: Auch beim Arbeiten in mit vielem Aether verdünnter Lösung und bei Anwendung von weniger als einem Molekül Anilin liess sich die Theilnahme des Chlors an der Reaktion offenbar nicht verhindern: doch sollen die Versuche fortgesetzt und die entstehenden Produkte weiter untersucht werden.

Freiburg, 26. Februar 1881.

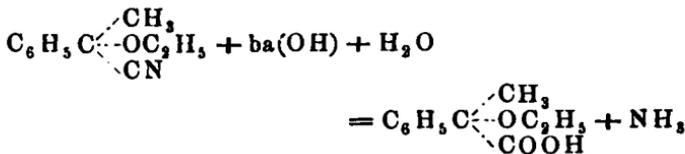
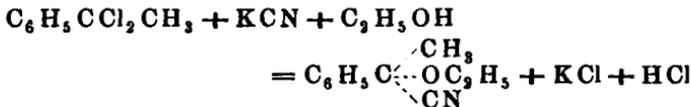
92. L. Rügheimer: Ueber Aethylatrolactinsäure.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 5. März.)

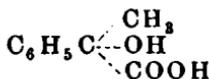
Ladenburg und ich¹⁾ haben in unserer Mittheilung über die „Synthese der Tropasäure“ eine Säure vom Schmelzpunkt 59.5—62° beschrieben, welche der Analyse nach entweder Aethylatrolactinsäure oder Aethyltropasäure sein konnte. Dieselbe hatte sich bei der Zersetzung des Einwirkungsproductes von alkoholischem Cyankalium auf Dichloräthylbenzol mit Barytwasser gebildet und liess sich durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure in Atropasäure überführen. Die Natur vorgenannter Säure war zur Erkenntniss aller Phasen des Processes, der uns zur Tropasäure führte, noch sicher festzustellen.

Unserer Ansicht über die Struktur der Atrolactinsäure entsprechend, mussten wir sie als Derivat dieser Säure auffassen, da sie sich offenbar nach folgenden Gleichungen gebildet hatte:

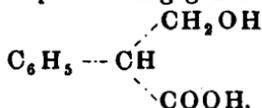


¹⁾ Diese Berichte XIII, 2041.

Wenn es gelang, die Säure mit Sicherheit als Aethylatrolactinsäure zu charakterisiren, so war damit eine neue Stütze für die von Ladenburg und mir vertretene Ansicht gewonnen, dass der Atrolactinsäure die Formel



zukommen müsse, der Tropasäure dagegen die Formel



Bei meinen Versuchen ging ich von der Bromhydratropasäure von Fittig und Wurster¹⁾ aus. Konnte ich in dieser das Bromatom durch Oxäthyl ersetzen und dadurch eine Säure erhalten, welche mit der oben genannten, aus Dichloräthylbenzol gewonnenen identisch war, so war offenbar der gewünschte Nachweis geliefert. Denn die Bromhydratropasäure von Fittig und Wurster geht bei der Behandlung mit kohlen saurem Natron glatt in Atrolactinsäure über²⁾.

Lässt man die gebromte Säure selbst auf Natriumalkoholat einwirken, so wird im Wesentlichen Atropasäure regenerirt; geht man aber von deren Aethyläther aus, so verläuft die Reaction in der gewünschten Weise. Ich erhielt den Bromhydratropasäureäther, indem ich trocknes Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure bis zur Sättigung einleitete, drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen liess und sodann in Wasser eintrug. Bei diesen Operationen wurde jede Temperaturerhöhung möglichst vermieden. Der durch Wasser niedergeschlagene Bromhydratropasäureäthyläther wurde hierauf in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung durch Chlorcalcium getrocknet. Diese liess ich nun nach und nach zu einer gut gekühlten Lösung von Natriumalkoholat in absolutem Alkohol fliessen, erwärmte sodann kurze Zeit zum Sieden, filtrirte vom ausgeschiedenen Bromnatrium ab und entfernte vom Filtrat den Aetheralkohol durch Destillation aus dem Wasserbade. Den bleibenden Rückstand kochte ich einige Stunden mit Barytwasser am Rückflusskühler zur vollständigen Verseifung des entstandenen Aethylatrolactinsäureäthers und säuerte dann nach dem Erkalten und Verdünnen mit Salzsäure an. Von der ausgeschiedenen, geringen Menge regenerirter Atropasäure wurde durch Filtration getrennt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess nach dem Abdestilliren ein stark saures Oel. Zur Reinigung wurde das letztere in kohlen saurem Natron aufgenommen und die alkalische Lösung durch ein benetztes Filter ge-

¹⁾ Liebig's Annalen 195, 151.

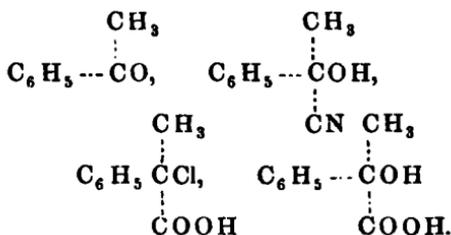
²⁾ Liebig's Annalen 206, 24,

geben. Das Filtrat liess beim Uebersättigen mit Salzsäure eine ölige Säure fallen, welche durch Zusatz eines Krystalls der aus Dichloräthylbenzol gewonnenen Säure zum Erstarren gebracht werden konnte. Die Krystalle werden nach dem Filtriren, Abpressen und Trocknen aus den hochsiedenden Antheilen des käuflichen Ligoïns umkrystallisirt. Beim Erkalten der Ligoïnlösung schied sich zunächst ein Oel aus, von welchem die klare Lösung abgegossen werden könnte. Dieselbe liess beim Concentriren durch freiwilliges Verdunsten gut ausgebildete Krystalle fallen, welche bei $58-61.5^{\circ}$ schmolzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Gefunden	Berechnet für Aethylatrolactinsäure ($C_{11}H_{14}O_3$)
C	68.48	68.05 pCt.
	7.14	7.22 -

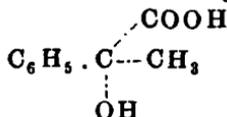
Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Ligoïn zeigte die Aethylatrolactinsäure den Schmelzpunkt $59.5-62^{\circ}$ der aus Dichloräthylbenzol gewonnenen Säure. Wie diese konnte sie durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in Atropasäure übergeführt werden. Es ist sonach kein Zweifel, dass bei der Einwirkung von Cyankalium in alkoholischer Lösung auf Dichloräthylbenzol das Nitril der Aethylatrolactinsäure entsteht.

Vorstehende Untersuchung, welche in willkommener Weise die Richtigkeit der aus anderen Thatsachen von Ladenburg und mir gezogenen Schlüsse über die Struktur der Atrolactinsäure und Tropasäure bestätigte, war bereits längere Zeit zum Abschluss gelangt, als die Arbeit von Spiegel ¹⁾ über eine neue Synthese der Tropasäure aus Acetophenon in unsere Hände gelangte. Spiegel hat durch Einwirkung nascirender Blausäure auf Acetophenon ein Nitril erhalten, das, mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 130° erhitzt, dieselbe Chlorhydratropasäure lieferte, welche Ladenburg bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Tropasäure erhalten hat. Durch Erhitzen mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron ging diese gechlorte Säure in Tropasäure über. Spiegel denkt sich den Process in den folgenden Stadien verlaufend:



¹⁾ Diese Berichte XIV, 285.

Er glaubt also, dass die Einwirkung der concentrirten Salzsäure auf das von ihm aus Acetophenon erhaltene Nitril in der Weise stattfindet, dass in diesem die Cyangruppe in Carboxyl verwandelt und gleichzeitig das Hydroxyl durch Chlor ersetzt werde. In diesem Falle müsste allerdings der Tropasäure die ihr früher von Fittig ¹⁾ zugeschriebene, aber bereits von ihm wieder aufgegebene ²⁾ Formel



zukommen.

Für uns war es keinen Augenblick zweifelhaft, dass, im Gegensatz zu dieser Auffassung, der Process gerade in der Weise verläuft, wie es Spiegel für „kaum denkbar“ hält: Er hatte zunächst das Nitril der Atrolactinsäure in Händen. Dieses ging beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure in Atropasäure über; haben doch Ladenburg und ich gezeigt, dass bei der Destillation von Atrolactinsäure mit Salzsäure Atropasäure entsteht ³⁾. Die Atropasäure nun verbindet sich bei den von Spiegel eingehaltenen Bedingungen offenbar in anderer Weise mit Chlorwasserstoffsäure, als sie es nach den Untersuchungen von Fittig und Wurster mit Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur thut.

Von diesen Erwägungen ausgehend, haben wir denn auch gleich nach dem Bekanntwerden der Spiegel'schen Arbeit Untersuchungen über die Einwirkung von bei 0° gesättigter Salzsäure auf Atropasäure begonnen. Wir haben gefunden, dass diese Körper bei 100° unter Bildung einer gechlorten Säure auf einander einwirken. Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, die entstehende Chlorhydratropasäure vollständig zu reinigen; doch müssen wir annehmen, dass sie mit derjenigen identisch ist, welche Spiegel aus seinem Nitril erhielt, da sie beim Erhitzen mit kohlen saurem Natron auf 120° Tropasäure lieferte.

Wir haben diese Versuche nicht fortgesetzt, um die HH. Kraut und Merling, welche in dem uns soeben zugehenden Hefte dieser Berichte eine denselben Gegenstand betreffende Abhandlung ⁴⁾ veröffentlicht haben, in ihren Arbeiten nicht zu stören. Jedenfalls geht aus ihren Untersuchungen, sowie aus unseren eigenen zur Genüge hervor, dass Spiegel seine Resultate unrichtig interpretirt hat. Dieselben lassen sich sehr wohl unter Zugrundelegung der von Ladenburg und mir angenommenen Formeln für Atrolactinsäure und Tropasäure erklären. Es ist somit bis jetzt keine Thatsache bekannt geworden, welche diesen letzteren widerstreitet.

¹⁾ Liebig's Ann. 195, 169.

³⁾ Diese Berichte XIII, 376.

²⁾ Liebig's Ann. 206, 28.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 380.