

der schon an der Luft leicht veränderlichen und sehr reaktionsfähigen Substanz mit Schwierigkeiten verbunden ist, so beschränke ich mich für jetzt auf diese Notiz, die weitere Untersuchung der von mir erhaltenen Substanzen und ihrer Derivate mir vorbehaltend.

Bern, Nencki's Laboratorium.

**67. Edv. Hjelt: Ueber Allylbernsteinsäure und eine Carbo-  
caprolactonsäure.**

(Eingegangen am 11. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie früher von mir ausgeführte Untersuchungen<sup>1)</sup> zeigen, geben Allylmalonsäure und Diallylmalonsäure, mit Bromwasserstoff behandelt, Lactone. Es war zu vermuthen, dass die Allylbernsteinsäure sich ähnlich verhielte. Ich habe diese bis jetzt unbekannte Säure dargestellt und sie giebt in der That mit Bromwasserstoff eine Lactonsäure, welche mit der Terebinsäure isomer ist.

Die Allylbernsteinsäure wurde synthetisch aus Malonsäureester gewonnen. Durch Einwirkung von Natriumäthylat und Chloressigester auf Malonsäureester wurde der Aethenyltricarbonsäureester<sup>2)</sup> dargestellt und in diesen die Allylgruppe eingeführt. Der Allyläthenyltricarbonsäureester siedete zwischen 280—290°. Das meiste ging bei 282—283° über. Die beim Verseifen erhaltene Masse wurde neutralisirt und die Säure mit Chlorcalcium in der Wärme ausgefällt. Das Calciumsalz wurde mit Salzsäure zerlegt und die freie Säure mit Aether extrahirt. Die feste, durch Umkrystallisiren gereinigte Säure gab bei den Verbrennungen mit den berechneten nicht ganz stimmende Zahlen. Es war wahrscheinlich eine geringe Menge zweibasischer Säure gebildet. Aber nach dem Ueberführen in das Baryumsalz, welches ganz unlöslich ist, und wieder Freimachen wurde die Säure rein erhalten.

	Ber. für $C_8H_{10}O_6$	Gefunden
C	47.54	47.18 pCt.
H	4.95	5.33 »

Die Allyläthenyltricarbonsäure schmilzt unter Zersetzung bei 151°. Sie ist leicht löslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln. Die durch Versetzen einer Alkalisalzlösung der Säure mit den betreffenden Reagentien erhaltenen Calcium-, Baryum- und Silbersalze sind

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1, 621; Ann. Chem. Pharm. 216, 52.

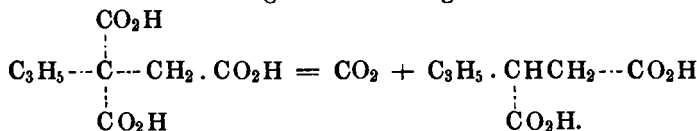
<sup>2)</sup> Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 214, 38.

ganz unlöslich. Mit Bromwasserstoff behandelt, giebt diese Säure eine krystallisirte, bei 159° schmelzende Säure, welche jedoch noch nicht näher untersucht wurde.

Bei ihrem Schmelzpunkt und noch leichter bei 160° verliert die dreibasische Säure Kohlensäure. Der Rückstand Allylbernsteinsäure erstarrt und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 93—94° schmelzende Blättchen.

	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>		Gefunden
C	53.16	52.98	52.55 pCt.
H	6.33	—	6.47 »

Die Säure ist nach folgender Gleichung entstanden:



Sie ist isomer mit der Teraconsäure und zeigt in ihrem Verhalten grosse Uebereinstimmung mit dieser.

Bei der Bildung der Säure zeigte sich immer Wasserbeschlag. Dieses liess Anhydridbildung vermuthen. In der That fängt die Säure bei etwa 140° an Wasser abzugeben. Bei stärkerem Erhitzen nimmt die Wasserabspaltung zu und bei ungefähr 250° destillirt ein farbloses Oel über. Dieses erstarrt nicht und ist unlöslich in Wasser, aber geht in Berührung mit diesem nach und nach in Allylbernsteinsäure über.

Die Allylbernsteinsäure gleicht sehr der von Waltz <sup>1)</sup> beschriebenen Propylbernsteinsäure. Die Reaktionen, welche für diese angeführt sind, zeigt auch die Allylbernsteinsäure, nur mit dem Unterschiede, dass das Eisensalz schon in der Kälte flockig ausfällt.

Das Calciumsalz scheidet sich beim Abdampfen seiner Lösung krystallinisch ab. Es löst sich wieder beim Erkalten. Die Krystalle sind wasserfrei.

	Berechnet		Gefunden
Ca	20.40	20.27	20.86 pCt.

Das Baryumsalz ist sehr leicht löslich und amorph.

Das Silbersalz ist schwer löslich und amorph.

	Berechnet		Gefunden
Ag	58.06	57.74	57.74 pCt.

In rauchender Bromwasserstoffsäure löst sich die Allylbernsteinsäure, wenn auch nicht sehr leicht. Aus der Lösung scheidet sich Nichts ab. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt, schnell aufgekocht und mit Aether wiederholt extrahirt. Es wurde ein saures, brom-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 214, 58.

freies Oel erhalten, das im Vacuum krystallisirte. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmolzen die Krystalle bei 68—69°. Sie lösen sich sehr schwer in Aether. Die Säure erwies sich als die erwartete Lactonsäure.

	Ber. für $C_7H_{10}O_4$	Gefunden
C	53.16	53.03 pCt.
H	6.33	7.99 »

Dieselbe Säure wurde direkt aus der Bromwasserstofflösung erhalten, wenn diese über Kalihydrat und Schwefelsäure verdunstete. Das erst gebildete Bromid ist also auch bei dieser Säure nicht beständig.

Mit Barytwasser gekocht, giebt die Säure ein amorphes, in Alkohol unlösliches Baryumsalz der entsprechenden Oxysäure.

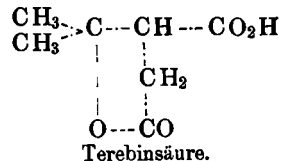
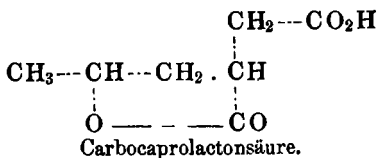
	Berechnet	Gefunden
Ba	43.05	42.3 42.46 pCt.

Beim Neutralisiren mit Baryumcarbonat wurde dagegen ein in Alkohol leichter lösliches Salz, mit nur 29.16 pCt. Baryum erhalten. Das Baryumsalz der einbasischen Lactonsäure verlangt 30.3 pCt. Baryum. Der ein wenig zu niedrig gefundene Baryumgehalt beruht wohl darauf, dass die Säure Spuren von Brom enthielt.

Auch das Dibromid der Allylbernsteinsäure ist nicht beständig, doch ist die spontane Bromwasserstoffabspaltung keine vollständige. Es wurde die Säure in Chloroform gelöst, und die berechnete Menge Brom eingeführt. Dieses wurde vollständig aufgenommen, wobei aber eine, wenn auch nicht starke Bromwasserstoffentwicklung stattfand. Nach Verdunsten der Lösung und längerem Stehen über Kalihydrat wurde das zurückgebliebene Oel analysirt.

Berechnet		Gefunden	
für $C_7H_{10}Br_2O_4$	$C_7H_9BrO_4$		
Br	50.31	33.75	39.77 39.40 pCt.

Beim Erhitzen der Lactonsäure zeigte sich, dass sie nur geringe Zersetzung erleidet. Sie destillirt bei ungefähr 260°. Kohlensäureabspaltung konnte nicht beobachtet werden und ein neutrales Lacton wurde nicht gebildet. Diese Beständigkeit der Säure ist auffallend, da sie der Terebinsäure in innerer Zusammensetzung sehr nahe steht, wenn die jetzt angenommene Constitution dieser letzteren Säure richtig ist.



Helsingfors, Universitätslaboratorium.