

158. R. Anschütz: Ueber die Bildung der Phoronsäure aus Phoron.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]
(Eingegangen am 30. März.)

Vor Kurzem ist es den Hrn. Weidel und Hoppe ¹⁾ gelungen, die Mesitylsäure aus Mesityloxyd zu bereiten, wenn auch in wenig befriedigender Ausbeute. Im Vorübergehen sei bemerkt, dass die Constitutionsformel der Mesitylsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, bereits



von Pinner ²⁾ abgeleitet wurde, sowie auch Pinner in derselben Abhandlung ³⁾ zeigte, dass die Mesitylsäure beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 150° in eine Säure von den Eigenschaften und der Zusammensetzung der Mesitonsäure übergeht.

Während durch die Oxydation und andere Reactionen der Zusammenhang der Mesitonsäure und der Mesitylsäure mit dem Mesityloxyd völlig klargelegt ist, fehlt der entsprechende Nachweis für den Zusammenhang zwischen dem bei 28° schmelzenden Phoron und der Phoronsäure. Wir haben uns längere Zeit vergeblich bemüht, die Bedingungen aufzufinden, unter denen sich das Nitril der Phoronsäure aus dem bei 28° schmelzenden Phoron bildet. Manchmal erhielten wir keine Spur des schwer löslichen Nitrils, manchmal fast quantitative Ausbeuten. Schliesslich blieben wir bei folgendem Verfahren stehen, das mit Sicherheit zum Ziel führt: 10 g reines krystallisirtes Phoron, dargestellt aus Aceton und Salzsäure, wurden mit trockener, gasförmiger Salzsäure behandelt, wobei sich eine lebhaftere Wärmeentwicklung bemerklich machte. Die Gewichtszunahme betrug 6 g, entspricht also etwas mehr als 2 Molekülen (5.5 g) Salzsäure auf ein Molekül Phoron. Dieses Ergebniss steht im Einklang mit Claisen's Phoronformel:



Es ist daher ganz überflüssig, dies Additionsproduct mit Wasser oder gar Natriumcarbonatlösung zu waschen, und wir kochen nach 12 stündigem Stehen die nur schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit nach dem Versetzen mit 120 g 85procentigen Alkohols sowie 7 g gepulvertem Cyankalium 18 Stunden unter Rückflusskühlung. Die anfangs schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wird allmählich braunviolett und bereits in der Hitze scheidet sich das schwer lösliche Nitril der Phoronsäure ab, das abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und durch andauerndes Erwärmen mit rauchender Salzsäure verseift wird. Aus

¹⁾ Wien. Monatsh. (1892) 13, 603.

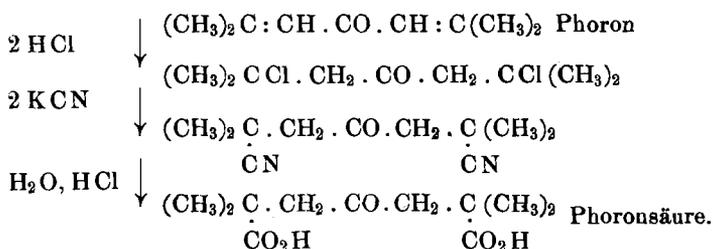
²⁾ Diese Berichte 15, 584, vgl. Wien. Monatsh. 13, 604. ³⁾ l. c. 584.

10 g Phoron erhält man 13 g reine Phoronsäure, die bei 184° unter Abspaltung von Wasser schmilzt.

Eine Elementaranalyse der Phoronsäure gab folgende auf die Formel $C_{11}H_{18}O_5$ stimmende Werthe: 57.21 pCt. C, ber. 57.39 und 7.95 pCt. H, ber. 7.83.

Das durch Erhitzen der Phoronsäure auf 190° dargestellte Anhydrid schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren bei 132° und lieferte auf die Formel $C_{11}H_{16}O_4$ stimmende Werthe: 62.23 pCt. C, ber. 62.26 und 7.53 pCt. H, ber. 7.55.

Die vor mehreren Jahren von dem einen von uns entwickelte Constitutionsformel der Phoronsäure erhält durch den Nachweis, dass die Phoronsäure in der That aus dem bei 28° schmelzenden Phoron erhalten werden kann, eine experimentelle Begründung, mit der auch das Verhalten der Phoronsäure bei der durchgreifenden Oxydation in Einklang steht. Damals wurde der Zusammenhang von Phoron und Phoronsäure durch folgende Formeln veranschaulicht:



Pinner oxydirte die Phoronsäure mit einer alkalischen Permanganatlösung und erhielt »eine in Wasser leicht lösliche, bei 190° unter Verflüchtigung schmelzende Säure«, deren Analysen auf die Formel $C_5H_8O_4$, also auf Dimethylmalonsäure stimmen. Wir führten die Oxydation mit Salpetersäure durch und konnten ohne Schwierigkeit die Bildung ansehnlicher Mengen Dimethylmalonsäure feststellen. Sollte es gelingen, aus einem Molekül Phoronsäure mehr als ein Molekül Dimethylmalonsäure zu gewinnen, so wäre damit die obige Formel der Phoronsäure bewiesen.

Die aus Phoronsäure mit Salpetersäure erhaltene Dimethylmalonsäure schmolz bei 185° unter Aufschäumen und lieferte bei der Analyse gut auf die Formel $C_5H_8O_4$ stimmende Werthe: 0.2556 g Substanz gaben 0.4238 CO_2 45.22 pCt. C, ber. 45.45) und 0.1424 H_2O (6.19 pCt. H, ber. 6.06).

Bonn, im März 1893.