

etwas gefärbte Masse, welche in wässriger Lösung mit Ammoniak neutralisirt und mit Chlorcalcium gefällt wurde. Der in Essigsäure unlösliche Niederschlag ist oxalsaurer Kalk. Das Filtrat enthält nur mehr die norm. Glutarsäure. Noch einmal angesäuert (und ausgeäthert liefert es eine krystallinische braungefärbte Masse, die, nach dem Trocknen, aus Benzol unter Anwendung von Thierkohle gereinigt wurde. Wir erhielten so farblose, breite Blätter vom Schmelzpunkt 96—97°. Aussehen und Schmelzpunkt entsprachen völlig jenen eines zum Vergleiche herangezogenen Präparates normaler Glutarsäure.

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_4$.

Procente: C 45.46, H 6.06.

Gef. » » 45.19, H 6.06.

Die drei Säuren, von welchen hier die Rede gewesen, entstehen aus der Sedanonsäure in anscheinend gleichmolekularen Mengen.

Bologna, im Mai 1897.

249. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber die Sedanolsäure und das Sedanolid.

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Wie aus der Einleitung hervorgeht, ist für die Erkennung der Constitution der Sedanolsäure wiederum die Reduction mit Natrium und Alkohol und die Oxydation mit Permanganat entscheidend gewesen, wir geben hier eine kurze Beschreibung der diesbezüglichen Versuche.

1) Reduction mit Natrium und Alkohol.

Eine Lösung von 15 g frisch dargestellter Sedanolsäure in 500 cc sorgfältig entwässertem Alkohol wurde anfangs in der Kälte, hierauf auf dem kochenden Wasserbade mit Natrium gesättigt. Die mit Wasser versetzte Lösung giebt, nach Vertreibung des Alkohols und starkem Einengen, eine hellbraune, sehr bald fest werdende Seife, welche sich leicht von der Unterlauge trennen lässt. Die hellgelbe wässrige Lösung der Seife haben wir in guter Eiskühlung vorsichtig mit Schwefelsäure versetzt, bis keine Fällung mehr entstand; letztere, anfangs zähflüssig, erstarrt alsbald krystallinisch und kann leicht abgesaugt werden. Um sie von anhängender Schwefelsäure zu befreien, haben wir die feste Masse in wenig Aether gelöst, die ätherische Flüssigkeit wiederholt mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium

getrocknet. Um jede Erwärmung zu vermeiden¹⁾, haben wir den Aether im Vacuum theilweise verjagt, bis die Säure sich auszuschleiden anfangt. Durch Zusatz von Petroläther erfüllt sich die Flüssigkeit mit voluminösen, wolligen, feinen Nadeln, welche, auf ein Filter gebracht, eine weisse, stark verfilzte Masse bilden. In den ätherischen Mutterlaugen befindet sich eine weitere, nicht unbedeutende Säuremenge, zum grössten Theil als Lacton, in Lösung; sie wurden deshalb eingedunstet und der Rückstand mit Kali verseift. Die alkalische Lösung giebt durch Wiederholung der ganzen Behandlung eine neue Ausscheidung der verfilzten Nadeln.

Die so erhaltene Säure ist aber gegen Permanganat noch nicht völlig beständig; sie wurde daher in Natriumcarbonatlösung bis zur bleibenden Rothfärbung mit 2-procentiger Permanganatlösung versetzt, wozu wenige Cubikcentimeter der letzteren genühten. Aus dem erhaltenen Filtrate wurde die Säure wieder frei gemacht und im Vacuum getrocknet. Aus Essigester umkrystallisirt schmolzen die feinen verfilzten Nadeln bei 131°. Die ursprüngliche Säure zeigte den Schmelzpunkt 119—120°. Sie ist identisch mit der Oxysäure aus Sedanonsäure.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{22}O_3$.

Procente: C 67.29, H 10.28.

Gef. » » 66.96, » 10.27.

In den Aether-Petroläthermutterlaugen hinterbleiben auch in diesem Falle ölige Stoffe, die wir nicht weiter berücksichtigt haben.

2) Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Dazu haben wir in der Regel nicht erst die freie Sedanolsäure dargestellt, sondern direct das Sedanolid verwendet. Letzteres wurde mit der nöthigen Menge Aetzkali durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade verseift und in die eisgekühlte alkalische Flüssigkeit 2-procentige Permanganatlösung bis zur bleibenden Rothfärbung eingetragen. Auf 3 g Sedanolsäure verbraucht man 275 ccm der Permanganatlösung. Die von den Manganoxyden ablaufenden Filtrate werden zunächst vorsichtig auf dem Wasserbade eingeeengt oder im Vacuum concentrirt. Vorsicht ist hierbei deshalb geboten, weil, wenn die Flüssigkeit nicht stark alkalisch ist, das Natriumsalz der neugebildeten Säure, ebenso wie jenes der Sedanolsäure²⁾, unter An-

¹⁾ Diese Vorsicht ist vielleicht bei der relativen Beständigkeit der Oxyamylhexahydrobenzoësäure überflüssig, sonst ist aber die hier gegebene Darstellungsort jener in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten vorzuziehen.

²⁾ Dieser Umstand liess uns anfangs vermuthen, es sei die Sedanolsäure zum Theil unverändert geblieben.

hydridbildung hydrolysirt wird. Daher tritt beim starken Eindampfen der Lösungen leicht Selleriegeruch auf.

Wie wir in der einleitenden Abhandlung auseinandergesetzt haben, spielen sich bei der Oxydation der Sedanolsäure gleichzeitig zwei verschiedene Prozesse ab. Die Säure oxydirt sich zum grössten Theil ohne Ringsprengung zur aromatischen Oxyamylbenzoësäure, während ein geringerer Antheil aufgespalten und abgebaut wird. Wir wollen demgemäss dieses Kapitel zur besseren Uebersichtlichkeit in zwei Unterabtheilungen zerlegen.

a) Die *o*-Oxyamylbenzoësäure (2¹-Pentylolphenmethylsäure) und das Butylphtalid.

Die oben erwähnten, genügend eingeeengten Filtrate werden bei guter Eiskühlung vorsichtig mit der gerade nöthigen Menge Schwefelsäure versetzt. Die anfangs butterweiche Ausscheidung wird nach kurzer Zeit krystallinisch und kann daher leicht von der sauren wässrigen Flüssigkeit getrennt werden. In dieser letzteren sind die aliphatischen Spaltungsproducte enthalten, von welchen weiter unten die Rede sein wird. Auf dem Filter bleibt die obengenannte aromatische Alkoholsäure.

Die so erhaltene Säure verwandelt sich mit der grössten Leichtigkeit in das entsprechende Lacton, das Butylphtalid, namentlich wenn sie geringe Mengen Schwefelsäure, die offenbar katalytisch wirkt, enthält. Es kann leicht vorkommen, dass, wenn man die abfiltrirte Säure im Vacuumexsiccator über Nacht stehen lässt, sie sich in eine butterweiche Masse verwandelt oder ganz verflüssigt. Zur Reindarstellung der Säure empfiehlt es sich daher, die obenerwähnte Fällung sofort in Aether zu lösen, die ätherische Flüssigkeit mit Wasser auszuwaschen und mit Chlorcalcium zu trocknen. Aus der im Vacuum concentrirten ätherischen Lösung fällt man die Säure mit Petroläther, und die so erhaltene krystallinische, schneeweisse Masse kann weiter durch wiederholtes Lösen in Aether und Fällen mit Petroläther gereinigt werden. Bei allen diesen Operationen bleibt immer ein Theil der Säure als Anhydrid in dem Lösungsmittel zurück. Sie bildet weisse, zu Warzen vereinigte Nadelchen und schmilzt bei 71—72°.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{16}O_3$.

Procente: C 69.23, H 7.69.

Gef. » » 69.37, 68.83, » 8.09, 8.05.

Die *o*-Oxyamylbenzoësäure übt in alkalischer Lösung auf Permanganat in der Kälte keine Wirkung aus. Sie ist in Aether, Benzol, Essigäther leicht, in Petroläther unlöslich. Auch die reine Säure geht leicht beim längeren Aufbewahren in das Butylphtalid über.

Wir haben auch das Silbersalz dargestellt, welches eine weisse käsige Fällung darstellt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}AgO_3$.

Procente: C 45.71, H 4.76, Ag 34.28.

Gef. » » 45.82, » 5.16, » 34.06.

Das Butylphtalid haben wir nicht erst besonders darzustellen brauchen, wir haben es an Stelle der Säure durch freiwillige Zersetzung der letzteren sehr oft unfreiwillig erhalten. Es bildet eine farblose, dickliche Flüssigkeit, die bei 15 mm den Siedepunkt 177—178° zeigt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}O_2$.

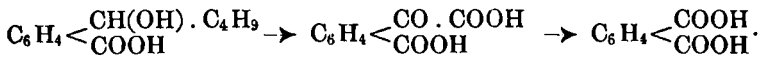
Procente: C 75.79, H 7.37.

Gef. » » 75.31, » 7.75.

Das Butylphtalid hat, namentlich bei grösserer Verdünnung, einen deutlichen Selleriegeruch, der daneben jedoch etwas Süssliches hat, was beim Sedanolid nicht der Fall ist.

Die Ausbeute an Oxyamylbenzoësäure bezw. an Butylphtalid ist eine reichliche, aus 25 g Sedanolid haben wir etwa 19 g Rohbutylphtalid erhalten.

Obwohl in der Kälte gegen Permanganat beständig, lässt sich die *o*-Oxyamylbenzoësäure in der Wärme sehr glatt zu Phenylglyoxylcarbonsäure und weiter zu Phtalsäure oxydiren:



Zu diesem Zwecke haben wir 3 g Butylphtalid mit Kali verseift und die entstandene, auf 75 ccm aufgefüllte Lösung im stark kochenden Wasserbade mit 5-procentiger Permanganatlösung bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt. Dabei wurden 350 ccm der letzteren verbraucht. Die von dem Manganniederschlag ablaufenden Filtrate wurden eingengt, angesäuert und ausgeäthert. Der dickflüssige Aetherrückstand erstarrt alsbald theilweise krystallinisch; er riecht nach Ameisen- und Essig-Säure, jedoch nicht nach den höheren Fettsäuren. Die abgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und aus Wasser gereinigt. Das so erhaltene Product hatte den Schmelzpunkt 208° und alle Eigenschaften der Phtalsäure.

Analyse: Ber. für $C_8H_6O_4$.

Procente: C 57.84, H 3.62.

Gef. » » 57.96, » 3.94.

Der flüssige Antheil des Oxydationsproductes erstarrt im Vacuum-essiccator nach längerer Zeit ebenfalls, ist aber in Wasser leicht löslich und enthält die Phenylglyoxylcarbonsäure.

Zur sicheren Erkennung derselben haben wir den erwähnten leicht löslichen Rückstand in Eisessig gelöst und mit einer essigsauren

Phenylhydrazinlösung gekocht. Beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser entsteht eine reichliche hellgelbe Fällung, die aus Alkohol gereinigt wurde. Die Phenylhydrazinverbindung bildet farblose Nadelchen, welche bei 114° schmelzen und mit der von Henriques¹⁾ aus Carboxyphenylglyoxylsäure erhaltenen Substanz identisch sind.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O_3$.

Procente: N 10.53.

Gef. » » 10.38.

Henriques fand den Schmelzpunkt $114-115^{\circ}$.

b) Die Spaltungsproducte der Sedanolsäure.

Die wässrige Flüssigkeit, welche durch Filtration von der ausgeschiedenen Oxyamylbenzoësäure getrennt wird, enthält, wie oben erwähnt, die aliphatischen Spaltungsproducte der Sedanolsäure. Die vollständige Analyse derselben ist in diesem Falle sehr erschwert durch das Auftreten einer syrupförmigen Säure, über deren Natur wir nicht Aufschluss erhalten konnten. Ganz ähnliche Erfahrungen hat v. Baeyer bei der Oxydation der Δ^2 -Tetrahydroptalsäure gemacht²⁾.

Das saure Filtrat wurde zunächst behufs Einengung neutralisirt, dann aufs Neue angesäuert und mit Wasserdampf bis zum Aufhören der sauren Reaction destillirt. Auf diese Weise wird die normale Valeriansäure von den übrigen, nicht flüchtigen Spaltungsproducten getrennt.

Das Destillat enthält aber auch kleine Mengen von Butylphtalid, das offenbar aus in Lösung gegangener Säure her stammt. Beim Neutralisiren mit Natriumcarbonat bleibt es ungelöst und kann durch Filtration beseitigt werden. Zu seiner vollständigen Entfernung ist aber eine erneuerte Destillation der angesäuerten Flüssigkeit und eine nochmalige Behandlung mit kohlen saurem Natrium nöthig. Das so gereinigte Destillat wird schliesslich mit Calciumcarbonat gesättigt und das beim Eindampfen sich ausscheidende Calciumvalerianat aus Wasser umkrystallisirt. Die folgende Analyse beweist, dass auch in diesem Falle normale Valeriansäure vorlag.

Analyse: Ber. für $(C_5H_9O_2)_2Ca + H_2O$.

Procente: H_2O 6.92.

Gef. • » 7.03.

Analyse: Ber. für $(C_5H_9O_2)_2Ca$.

Procente: Ca 16.53.

Gef. » » 16.82.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1609.

²⁾ Ann. d. Chemie 258, 201.

Der bei der Destillation der Valeriansäure hinterbleibende Rückstand wurde wiederholt ausgeäthert. Man erhält so einen hellgelben Syrup, aus dem sich beim längeren Stehen weisse Krystalle ausscheiden; letztere können leicht durch Absaugen von dem flüssigen Antheil getrennt werden. Sie bestehen aus Oxalsäure und Bernsteinsäure. Ihre wässrige Lösung wurde zunächst neutralisirt und dann mit Chlorcalcium und Essigsäure gefällt. Die vom Calciumoxalat ablaufende Flüssigkeit gab nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern eine krystallinische Säure, welche aus Wasser unter Zugabe von Thierkohle sich leicht reinigen liess. Sie schmolz bei $184-185^{\circ}$ und hatte alle Eigenschaften der Bernsteinsäure.

Der hellgelbe, dicke Syrup ist nicht vollkommen in kohlensaurem Natron löslich, und konnte so eine kleine Menge eines gelben Oeles abgeschieden werden. Aus dem Filtrate liess sich die syrupförmige Säure wiedergewinnen, die sich aber in wenig Wasser nicht vollständig auflöste. Ohne indessen darauf weiter Rücksicht zu nehmen, wurde das Ganze in das Barytsalz verwandelt, dessen wässrige Lösung beim Eindampfen eine schwerlösliche halb feste Masse ausschied. Ueber die Natur dieses schwerlöslichen Salzes konnten wir nicht ins Klare kommen; der löslichere Antheil, welcher beim weiteren Eindampfen krystallinisch erstarrt, besteht sehr wahrscheinlich aus dem Barytsalze der normalen Glutarsäure. Er lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und bildet grosse, weisse, aus dicken Nadeln bestehende Warzen. Die Analyse gab keine sehr scharfen Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_5H_6BaO_4 + 5H_2O$.

Procente: H_2O 25.2.

Gef. » » 23.7.

Analyse: Ber. für $C_5H_6BaO_4$.

Procente: Ba 50.9.

Gef. » » 50.25.

Das glutarsaure Baryum krystallisirt mit 5 Mol. Wasser und ist in Wasser leicht löslich¹⁾.

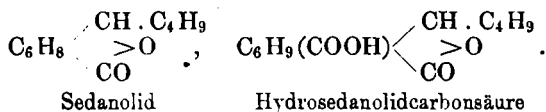
3. Einwirkung von Cyankalium auf Sedanolid.

Vor Kurzem haben J. Bredt und J. Kallen²⁾ gezeigt, dass sich Cyanwasserstoff an ungesättigte Säuren und auch an ungesättigte Lactone anlagert und die entsprechenden gesättigten Nitrile liefert. In Hinblick auf die schwere Zugänglichkeit des Sedanolids haben wir versucht, diese Reaction durchzuführen, was wir selbstverständlich unterlassen hätten, wenn das Sedanolid schon bekannt oder allgemein zugänglich gewesen wäre.

¹⁾ Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. I, 667.

²⁾ Ann. d. Chemie 293, 352.

Die Anlagerung gelingt auch in diesem Falle, doch haben wir nicht das entstehende Nitril näher untersucht, sondern dasselbe gleich in die entsprechende Hydrosedanolidcarbonsäure übergeführt. Die zugehörige Dicarbonsäure konnten wir nicht erhalten, dieselbe geht, ebenso wie beim Alantolacton, sofort in das Anhydrid über.



Ueber die Constitution der erhaltenen Lactoncarbonsäure möchten wir uns nicht aussprechen; der ganze Versuch ist eigentlich als ein vorläufiger zu betrachten und müsste mit einer grösseren Menge des Ausgangskörpers wiederholt werden.

Wir haben 5 g Sedanolid mit 2 g Cyankalium in alkoholischer Lösung (100 ccm) einige Tage auf dem Wasserbade gekocht und darauf nach Zugabe von Aetzkali, zur Verseifung des entstandenen Nitrils, das Ganze nochmals zwei Tage lang weiter erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols scheidet sich eine hellfarbige Seife aus, welche in wässriger Lösung mit Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert wurde. Man erhält so einen öligen Rückstand, der sich nur unvollständig in kohlensaurem Natron löst. Der mit Aether ausziehbare Antheil ist unverändertes Sedanolid. Aus der alkalischen Lösung lässt sich durch Ansäuern und Ausäthern die neue Lactoncarbonsäure als dickflüssige Masse erhalten, welche über Schwefelsäure zu einem gelben Firniss eintrocknet. Wir haben die Säure durch Behandlung mit Knochenkohle in alkalischer Lösung gereinigt und schliesslich eine farblose, gummiartige Substanz gewonnen, welche in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich ist. Um sie in eine analysirbare Form zu bringen, haben wir das Silbersalz dargestellt, welches als weisser voluminöser Niederschlag beim Fällen der mit Ammoniak genau neutralisirten wässrigen Lösung der Säure mit Silbernitrat erhalten wird. Die Analyse desselben weist auf die Bildung einer nach obiger Formel zusammengesetzten Säure hin.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{AgO}_4$.

Procente: C 44.95, H 5.47, Ag 31.12.

Gef. » » 44.54, » 5.63, » 30.70.

Bologna, im Mai 1897.