

Beim Erhitzen der Säure auf 200° tritt Gasentwicklung ein, die erst nach längerer Zeit aufhört (6 Stunden). Es geht dabei Wasser weg, und es hinterbleibt ein Harz. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid entsteht ein dicker Syrup, der sich beim Eindampfen mit Wasser in eine krystallinische Substanz vom Schmp. 140° verwandelt. Diese ist Acetyldimethyläpfelsäure, da sie sich beim Kochen mit Alkalien in Essigsäure und Dimethyläpfelsäure spalten liess, welche durch den Schmp. 130° und das in Nadeln krystallisierende Silbersalz identificirt wurde. Auch nach dem Verfahren von Biedermann — Erhitzen mit einem Molekül Essigsäureanhydrid — gelang die Ueberführung in das Lacton nicht. Es wurde ein dickes Oel erhalten, das Krystalle ausschied, welche aber über 100° schmolzen und daher nicht das Lacton sein konnten.

351. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber *cis*- und *trans*-Isomerie bei Lactonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 6. August.)

Kachler und Spitzer¹⁾ haben bei der Bromirung der Camphoronsäure zwei isomere Lactonsäuren der Oxycamphoronsäure erhalten, welche mit einem Molekül Krystallwasser krystallisiren und daher von ihnen unter Vorbehalt als α - und β -Oxycamphoronsäuren beschrieben worden sind. Sie geben ferner an, dass die α -Säure zwei, die β -Säure dagegen beim Kochen mit Barytwasser drei Äquivalente Baryum aufnehme. Da die Camphoronsäure nach der Formel von Bredt eine Trimethyltricarballysäure ist, welche nur ein einziges Oxyderivat liefern kann, sollte die Differenz zwischen beiden Säuren nur auf einer geometrischen Isomerie beruhen können. Wir haben daher die α -Säure einer Titration unterworfen und dabei gefunden, dass in der Kälte genau zwei Moleküle Kali zur Neutralisation erforderlich sind, während beim Kochen etwas mehr Kali, wenn auch lange nicht ein ganzes Molekül aufgenommen wird. Die Erscheinungen bei der Titration sind ganz dieselben, wie bei ähnlichen mehrbasischen Lactonsäuren, das heisst der Neutralisationspunkt ist nicht mehr genau erkennbar, wenn mehr Kali zugesetzt wird, als der Sättigung der freien Carboxylgruppen entspricht, was wohl der Rückbildung des Lactonringes unter Abspaltung von Alkali zuzuschreiben ist.

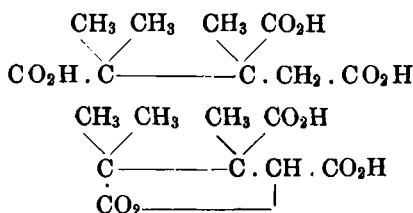
¹⁾ Monatsh. f. Chem. 9, 708.

Die Titration wurde in folgender Weise ausgeführt:

0.2420 g der lufttrocknen, bei 207—208° schmelzenden Substanz brauchten bei der Titration unter Eiskühlung 20.75 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge, nach halbstündigem Erhitzen mit überschüssiger Kalilauge auf dem Wasserbade und Zurücktitrieren mit Salzsäure unter Eiskühlung 22.35 ccm Normal-Kalilauge. Es wurde hierbei so lange Salzsäure hinzugesetzt, bis die sich immer wieder rothfärbende Flüssigkeit dauernd farblos blieb. Für eine Säure von der Formel $C_9H_{14}O_7$ ergeben sich demnach folgende Zahlen.

	zweibasisch	dreibasisch
Berechnet	20.68	31.03
Gefunden	20.75	22.35

Die Formel der Camphoronsäure von Bredt, sowie die der zugehörigen Lactonsäure ist nun folgende:



Die Isomerie der beiden Lactonsäuren kann daher auf einer *cis-trans*-Isomerie beruhen, indem die beiden freien Carboxylgruppen einmal auf einer Seite des Lactonringes, das andere Mal auf beiden Seiten desselben zu stehen kommen.

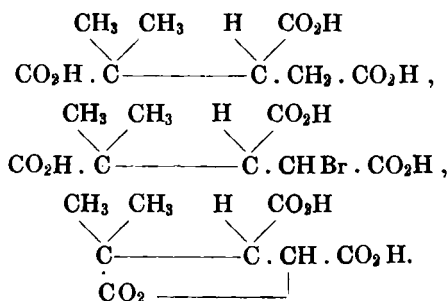
Da wir bei der Bromirung der Isocamphoronsäure und der Dimethyltricarballylsäure ähnliche Verhältnisse beobachteten, haben wir die von der letzteren abgeleitete Lactonsäure einem eingehenderen Studium unterworfen und dabei festgestellt, dass die beiden isomeren Lactonsäuren der Oxydimethyltricarballylsäure ein Verhalten zeigen, welches ganz mit dem der bekannten, durch *cis-trans*-Isomerie miteinander verknüpften Substanzen übereinstimmt.

Lactonsäuren der Oxydimethyltricarballylsäure.

Die Camphoronsäure enthält nur ein durch Brom ersetzbares α -Wasserstoffatom, die Dimethyltricarballylsäure dagegen zwei, so dass man im Zweifel bleiben kann, welches von den beiden durch Brom ersetzt wird.

Da indessen die Lactonsäure der Dimethyltricarballylsäure beim Schmelzen mit Kali unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure giebt, wird es wahrscheinlich, dass das Brom bei der Dimethyltricarballyl-

säure an dieselbe Stelle tritt wie bei der Trimethyltricarballylsäure (Camphoronsäure), wie folgende Formeln zeigen:



Die beiden Carboxyle nehmen in dem Lactonring dieselbe Stellung ein wie in der Hexahydroptalsäure. Der Unterschied, dass die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome in ersterer Substanz ungleich, in letzterer gleich sind, kommt erst dann in Betracht, wenn es sich um die Spaltung dieser inactiven Substanzen in active handeln würde.

Ein wesentlicher Punkt ist noch die Frage, ob die beiden isomeren Lactonsäuren bei der Spaltung des Lactonringes auch entsprechende isomere Oxysäuren liefern. Dies wird durch die Beobachtung bejaht, da jede Lactonsäure bei der Ueberführung in das dreibasische Barytsalz wieder die ursprüngliche Lactonsäure zurückgibt.

Versuche zur Spaltung dieser optisch inactiven Substanzen in active sind nicht angestellt worden.

cis-Lactonsäure der Oxydimethyltricarballylsäure.

Diese Säure bildet sich als Hauptproduct bei der Zersetzung der gebromten Dimethyltricarballylsäure durch siedendes Wasser und ist schon beschrieben worden¹⁾. Dasselbst ist auch die Analyse der Säure und des Calciumsalzes mitgetheilt.

Sie schmilzt bei 207⁰ und krystallisirt aus Wasser in grossen, flächenreichen Krystallen. Die mit Ammon neutralisirte Säure giebt mit Silbernitrat schwerlösliche Nadeln, mit Chlorcalcium und Chlorbaryum rhombische oder sechseckige Blätter. Beim Kochen mit Barythydrat entsteht ein schwer lösliches Pulver, welches wohl jedenfalls das tertiäre Baryumsalz ist. Aus letzterem wird die ursprüngliche Säure mit allen ihren Eigenschaften wiedergewonnen.

trans-Lactonsäure der Oxydimethyltricarballylsäure.

Diese Lactonsäure bildet sich als Hauptproduct bei der Oxydation der Dioxyisocamphoronsäure mit Chromsäure, welche durch Behand-

¹⁾ Diese Berichte 29, 2794.

lung der zweifach gebromten Isocamphoronsäure mit kochendem Barytwasser erhalten wurde und später beschrieben werden soll. Da diese Säure höher schmilzt und schwerer löslich ist, als die isomere, soll sie als *trans*-Form bezeichnet werden. Die Darstellung eines Anhydrides der zweibasischen Lactonsäure, welche ähnlich wie bei der Hexahydrophthalsäure zur Unterscheidung der *cis*- von der *trans*-Form hätte dienen können, gelang nicht.

Die *trans*-Säure ist in Wasser etwas schwerer löslich, als die *cis*-Säure und krystallisirt gewöhnlich in kleinen kurzen Prismen vom Schmp. 211—212°. Die Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln ist ziemlich gleich mit der der *cis*-Säure. Die Analyse stimmte zu der Formel $C_8H_{10}O_6$.

Analyse: Ber. Procente: C 47.52, H 4.95.

Gef. » » 47.15, 47.56, » 5.04, 5.22.

Die Titration ergab dasselbe Resultat wie bei der *cis*-Säure, indem der Punkt der Neutralisation der Lactonsäure auch bei Eiskühlung nicht scharf zu erkennen ist, und andererseits das Trikaliumsalz zum Theil wieder in das Dikaliumsalz der Lactonsäure übergeht. 0.1403 g Substanz brauchten zur Neutralisation in der Kälte 13.95 ccm Normalkalilauge, in der Wärme beim Zurücktitriren 17.45 ccm; berechnet für die zweibasische Säure 13.98 ccm, für die dreibasische 20.84 ccm.

Die mit Ammoniak neutralisirte Säure giebt mit Silbernitrat beim Einkochen in heissem Wasser leicht lösliche erstarrte Tropfen, mit Chlorcalcium und Chlorbaryum keine Ausscheidung. Die Säure giebt auch mit den Carbonaten dieser letzteren Metalle keine Ausscheidung, wohl aber beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser ein schwer lösliches Pulver, welches offenbar das Tribaryumsalz ist, und aus dem die ursprüngliche Säure regenerirt werden kann. Dass diese in ihren Salzen so gänzlich verschiedene Lactonsäure doch nur ein geometrisch Isomeres der zuerst beschriebenen Säure ist, geht daraus hervor, dass sie ebenso wie diese beim Erhitzen mit Jodwasserstoff quantitativ Dimethyltricarballylsäure liefert und sich mit Leichtigkeit in die andere Form überführen lässt.

Ueberführung der einen Form in die andere.

Erhitzt man 1 g von der *cis*-Form längere Zeit, z. B. 15 Stunden auf 150°, so wird sie zum grössten Theil — etwa $\frac{9}{10}$ — in die *trans*-Form übergeführt, welche nach dem Abkühlen grösstentheils auskrystallisirt. Die Krystalle wurden abgesaugt und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Es waren kleine glänzende Prismen, die bei 211—212° schmolzen und in der Löslichkeit und in den Eigenschaften der Salze mit der *trans*-Form übereinstimmten. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $C_8H_{10}O_6$.

Analyse: Ber. Procente: C 47.52, H 4.95.
 Gef. » » 47.36, » 5.01.

Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und bildete dann eine Krystallmasse, welche durch Behandlung mit Calciumcarbonat nach dem Eindampfen noch 0.15 g des Salzes der *cis*-Säure lieferte.

Umgekehrt wird bei der gleichen Behandlung der *trans*-Form ein kleiner Theil in die *cis*-Form übergeführt, sodass das Product der Reaction immer ein Gemenge von viel *trans*- mit wenig *cis*-Säure ist, entsprechend dem bekannten Verhalten der *cis*- und *trans*-Formen.

352. Adolf Baeyer: Ueber den Doppelaldehyd der Korksäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 6. August.)

Die Leichtigkeit, mit der die α -Oxypinsäure von Bleisuperoxyd in eine um ein Kohlenstoffatom ärmere Aldehydsäure verwandelt wird, machte es wahrscheinlich, dass diese Reaction allgemeiner Anwendung fähig sei. Wenn dies sich nun auch nicht in vollem Umfang bestätigt hat, da z. B. die α -Oxy-as-dimethylbernsteinsäure von diesem Reagens kaum angegriffen wird, so giebt es doch zahlreiche Substanzen, bei denen die Reaction glatt verläuft. Zu diesen gehört auch die $\alpha\alpha$ -Dioxysebacinsäure.

Dioxysebacinsäure.

Diese Säure ist zuerst von Claus und Steinkauler¹⁾ durch Bromiren der Sebacinsäure und darauf folgende Behandlung mit Silberoxyd dargestellt worden. Auwers und Bernhardt²⁾ bromirten die Sebacinsäure bei Gegenwart von Phosphor und reinigten die Dibromsäure durch fractionirte Fällung der Lösung in Soda mit Schwefelsäure.

Die nach Auwers und Bernhardt gereinigte Dibromsäure wurde zur Darstellung der Dioxysäure mit einem Ueberschuss von Barytwasser drei Stunden lang gekocht und das ausgeschiedene sandige Barytsalz abgesaugt und heiss gewaschen. 40 g Dibromsäure lieferten so 71 g dioxysebacinsäures Baryum, welches direct verwendet wurde.

¹⁾ Diese Berichte 20, 2888.

²⁾ Diese Berichte 24, 2232.