

209. Rudolph Fittig: Ueber isomere Phenylparaconsäuren.

(Eingegangen am 30. April.)

In der ausführlichen Mittheilung unserer Versuche über die Umlagerung zweibasischer ungesättigter Säuren habe ich erwähnt¹⁾, dass die Phenylitaconsäure nur im directen Sonnenlicht durch Brom in die Phenylitaconsäure umgewandelt wird, dass sie im zerstreuten Tageslicht, sowohl in Aether-Chloroform-Lösung, wie besonders in wässriger Lösung aber genau so, wie die anderen untersuchten Itaconsäuren durch Brom in eine Bromlactonsäure verwandelt wird, welche verschieden von denen ist, welche die isomeren Itaconsäuren unter den gleichen Versuchsbedingungen liefern. Diese Phenylbromparaconsäure giebt beim Behandeln mit Natriumamalgam in alkalischer oder sauer gehaltener Lösung, wie ich auch bereits erwähnt habe, zwei Säuren, von denen die eine die gewöhnliche Phenylparaconsäure ist, während die andere in allen Eigenschaften durchaus verschieden davon ist. Diese letztere Säure hat Hr. Breslauer seitdem genauer studirt. Dabei hat sich herausgestellt, dass sie isomer mit der Phenylparaconsäure und wie diese eine einbasische Lactonsäure ist, denn sie liefert neutrale Salze, in denen sie einbasisch fungirt und giebt beim Kochen mit starken Basen die Salze der um H_2O reicheren zweibasischen Oxysäure, aus denen durch Mineralsäuren die einbasische Lactonsäure regenerirt wird.

Die neue Säure, welche ich als Isophenylparaconsäure bezeichnen will, hat äusserlich nur wenig Aehnlichkeit mit der Phenylparaconsäure; sie krystallisirt immer in harten, durchsichtigen, gut ausgebildeten, wasserfreien Krystallen, welche in allen Lösungsmitteln erheblich schwerer löslich sind, als die Phenylparaconsäure. Ganz besonders deutlich zeigt sich diese Verschiedenheit im Verhalten gegen Aether, sodass mit diesem Lösungsmittel die beiden isomeren Säuren leicht von einander getrennt werden können. Der Schmelzpunkt der Isophenylparaconsäure liegt bei 168° , also beträchtlich höher, als der der Phenylparaconsäure.

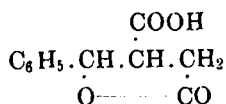
Die neue Säure wird in der nächsten Zeit nach verschiedenen Richtungen hin eingehend untersucht werden.

Wenn man nach der Ursache der Verschiedenheit dieser beiden Säuren fragt, so wird man zunächst an eine durch die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome der Phenylparaconsäure bewirkte Isomerie denken. Die gewöhnliche Phenylparaconsäure ist allerdings eine racemische Verbindung, und es ist Hrn. Dr. Kreutz vor Kurzem im hiesigen Laboratorium gelungen, sie mit Hülfe der Strychninsalze in die beiden optisch activen Modificationen zu zerlegen, aber diese

¹⁾ Ann. d. Chem. 305, 39, Note.

sind der inactiven Phenylparaconsäure sehr ähnlich und in gleicher Weise, wie diese, von der Isophenylparaconsäure verschieden.

Wenn die Isophenylparaconsäure, wie es sehr wahrscheinlich ist, sich auch in optisch active Modificationen spalten lässt, so würde die einfach constituirte Säure



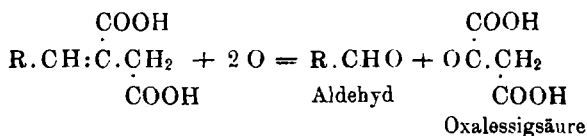
in sechs verschiedenen isomeren Modificationen existirten.

Diese Isomerieverhältnisse sind hier aber von besonderem Interesse, weil durch die Festlegung des Lactonringes in diesem Falle die durch die asymmetrischen Kohlenstoffatome bedingte Isomerie zugleich eine cis-trans-Isomerie sein würde. Ein solcher, allerdings weniger einfacher Fall ist übrigens schon einmal von Baeyer und Villiger¹⁾ beobachtet worden.

210. Rudolph Fittig: Bildung von Oxalessigsäure bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung.

(Eingegangen am 30. April.)

Die fortgesetzten Versuche über das Verhalten der isomeren, zweibasischen, ungesättigten Säuren bei der Oxydation²⁾, haben ergeben, dass die Itaconsäuren zum Theil in normaler Weise in die um ein Sauerstoffatom reicheren zweibasischen Oxy lactonsäuren übergeführt werden, zum Theil aber sofort nach der allgemeinen Gleichung



gespalten werden. Arbeitet man in gewöhnlicher Weise, so erhält man statt der Oxalessigsäure weitere Oxydations- oder Spaltungs-Producte dieser Säure. So liefert die Dimethylitaconsäure (Tetraconsäure) z. B. nur Aceton, Oxalsäure und Essigsäure.

Als wir mit diesen Versuchen beschäftigt waren, erschien die sehr interessante Abhandlung von Fenton und Jones³⁾, in welcher der Nachweis geliefert wurde, dass die freie Oxalessigsäure, welche

¹⁾ Diese Berichte 30. 1958.

²⁾ Ann. d. Chem. 304. 143 und 305, 41 und 52.

³⁾ Journ. Chem. Soc., Jan. 1900, 77.