

Aether lösliche Theil der Reaktionsmasse liefert beim Fractioniren im Vacuum bei 90—110° eine wesentlich aus Benzylbromid bestehende Fraction, bei 230—240° das Dibenzylcyanamid, welches nach dem Festwerden bei 54° schmilzt und in den bei 139° schmelzenden *as*-Dibenzylsulfoharnstoff, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2NCS \cdot NH_2$, übergeführt werden kann.

234. Fr. Fichter und Camille Dreyfus:
Ueber das Verhalten zweibasischer β -Oxysäuren beim Kochen mit Natronlauge.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Eine eigenthümliche Beobachtung, die wir bei der Darstellung von β -Oxyglutarsäureester machten, veranlasste folgende Versuche ¹⁾.

Entgegen der Behauptung von v. Pechmann und Jenisch ²⁾, dass β -Oxyglutarsäure bei dem Versuche, sie nach der Methode von Anschütz zu verestern, in Glutaconsäure übergehe, constatirte Anschütz ³⁾, dass sich in Gegentheil der β -Oxyglutarsäureester auf jenem Wege ohne Schwierigkeit darstellen lasse. Wir haben den β -Oxyglutarsäureester auch durch Kochen der Säure mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure als farbloses, bei 150—151° bei 11 mm Druck siedendes Liquidum erhalten.

$C_9H_{16}O_5$. Ber. C 52.94, H 7.84.
Gef. » 52.79, » 7.75.

Wir wollten uns zur Sicherheit durch einen Verseifungsversuch überzeugen, dass wir wirklich den Ester der β -Oxyglutarsäure vor uns hatten: aber diese Verseifung, mit 4 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd durchgeführt, lieferte uns immer ein Gemisch von β -Oxyglutarsäure und Glutaconsäure.

Wir haben daraus den Schluss gezogen, dass β -Oxyglutarsäure beim Kochen mit Alkali unter Wasserabspaltung in Glutaconsäure übergeht. In der That erhielten wir durch 24-stündiges Kochen von 10 g β -Oxyglutarsäure mit 50 g Natriumhydroxyd in 10-procentiger Lösung nach dem Ansäuern und Ausäthern 5 g Glutaconsäure vom Schmp. 135°.

Diese Reaction, die Abspaltung von Wasser aus einer β -Oxysäure beim Kochen mit Natronlauge, ist leicht verständlich: denn nach den Beobachtungen von Fittig ⁴⁾ reagiren alle einbasischen β -Oxysäuren

¹⁾ Hr. C. Dreyfus wird dieselben im Verein mit anderen Untersuchungen in seiner Dissertation ausführlich beschreiben.

²⁾ Diese Berichte 24, 3251.

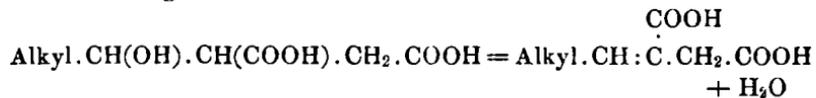
³⁾ Diese Berichte 25, 1976.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 283, 58.

in diesem Sinne, und man durfte dasselbe Verhalten von den zweibasischen β -Oxysäuren erwarten: unsere Versuche bestätigen diese Vermuthung vollkommen.

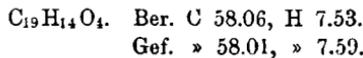
So gaben 10 g Aepfelsäure, die ja auch in Beziehung auf eine Carboxylgruppe eine β -Oxysäure darstellt, beim 24-stündigen Kochen mit 20 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in 20-procentiger Lösung 6 g reine Fumarsäure.

In alkalischer Lösung ist der Lactonring der Paraconsäure aufgespalten, und die so erhaltenen homologen Itamalsäuren sind in Bezug auf die mittelständige Carboxylgruppe β -Oxysäuren: auch sie müssen also beim Kochen mit Natronlauge die Wasserabspaltung im Sinne des folgenden Schemas erleiden:

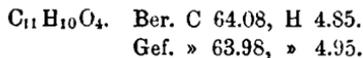


d. h. sie müssen sich in die betreffenden Itaconsäuren verwandeln.

Demgemäss erhielten wir aus Isobutylparaconsäure durch 24-stündiges Kochen mit 20 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in 10-procentiger Lösung ein Säuregemisch, das bei der Behandlung mit kaltem Chloroform unter Weglösung der unveränderten Isobutylparaconsäure einen 13 pCt. vom angewandten Gewicht betragenden Rückstand hinterliess, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser sich als reine, bei 172° schmelzende Isobutylitaconsäure¹⁾ auswies.



Die Phenylparaconsäure ergibt beim 24-stündigen Kochen mit 20 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in 20-procentiger Lösung ein Gemisch von drei Säuren, das auf verschiedene Arten getrennt werden kann. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit fällt sofort ein sandiger Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in Form feiner Nadelchen erhalten wurde: der Schmelzpunkt von 180—181°²⁾ und die sonstigen Eigenschaften charakterisirten das Product als Phenylitaconsäure.



Die Ausbeute an Phenylitaconsäure beträgt in der Regel 26 pCt.

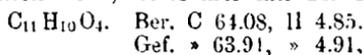
Das Filtrat vom Phenylitaconsäureniederschlag wird mit Aether extrahirt: man erhält so ein Gemisch von unveränderter Phenylparaconsäure und einer neuen Säure vom Schmp. 168°. Die beiden Körper

¹⁾ Kraencker (Ann. d. Chem. 256, 99) giebt als höchsten Schmp. 170° bei raschem Erhitzen an.

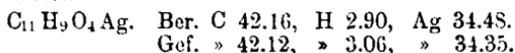
²⁾ Vergl. A. Brooke, Ann. d. Chem. 305, 19.

lassen sich durch wiederholte fractionirte Krystallisation aus Wasser trennen, oder durch Auskochen mit Benzol, in welchem die Phenylparaconsäure leicht, die andere Säure unlöslich ist; endlich gelingt die Scheidung auch durch Krystallisation aus Aether, denn die neue Säure vom Schmp. 168° ist in diesem Mittel nur schwer löslich und krystallisirt daraus beim langsamen Verdunsten in grossen Tafeln, während die Phenylparaconsäure in Lösung bleibt.

Diese neue Säure vom Schmp. 168°, die in einer Ausbeute von gegen 40 pCt. erhalten wird, ist isomer mit der Phenylparaconsäure:

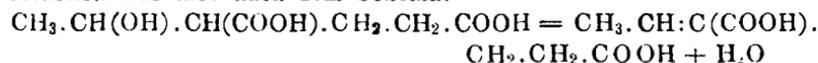


und ist, wie jene, eine einbasische Lactonsäure, wie die Analyse ihres Silbersalzes beweist.



Sie ist zweifellos identisch mit der Phenylisoparaconsäure, welche Fittig durch die Behandlung einer aus der Phenylalconsäure erhaltenen gebromten Lactonsäure mit Natriumamalgam dargestellt hat¹⁾: ihre Isomerie mit der Phenylparaconsäure ist bedingt durch die verschiedene Stellung der Phenyl- und Carboxyl-Gruppe bezüglich der Ebene des Lactonringes, und sie bietet ein weiteres Beispiel für die von A. v. Baeyer²⁾ entdeckte *cis-trans*-Isomerie der Lactone.

Die Ueberführung von Lactonsäuren in zweibasische ungesättigte Säuren durch Kochen mit Natronlauge gelang auch bei der früher beschriebenen Capro- δ -lacton- γ -carbonsäure³⁾; sie lieferte bei 24-stündigem Kochen mit 20 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in 25-procentiger Lösung ein Säuregemisch, aus welchem sich die α -Aethylidenglutarsäure⁴⁾ durch Krystallisation aus Wasser isoliren liess: die Reaction war also nach dem Schema:



verlaufen, allerdings mit einer Ausbeute von nur 14 pCt.

Die Umwandlung der Paraconsäuren und der Capro- δ -lacton- γ -carbonsäure in die ihnen entsprechenden, zweibasischen, ungesättigten Säuren durch Kochen der Lactonsäuren mit Natronlauge liefert viel schlechtere Ausbeuten an ungesättigten Säuren als die Behandlung der Ester dieser Lactonsäuren mit Natriumäthylat⁵⁾: aber es scheint uns

¹⁾ Ann. d. Chem. 305, 40, Fussnote: die dort angekündigte Untersuchung hat nach gütiger Privatmittheilung von Hrn. Prof. Fittig zu einer genauen Charakterisirung dieser Phenylisoparaconsäure geführt (vgl. diese Berichte 33, 1294. D. Red.).

²⁾ Diese Berichte 30, 1958.

³⁾ Diese Berichte 29, 2368.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 1998.

⁵⁾ Rosel, Ann. d. Chem. 220, 251; Fittig, Ann. d. Chem. 256, 50; Fichter und Eggert, diese Berichte 31, 1999.

jene Natriumäthylatreaction in Parallele zu stehen mit dem Verhalten der Lactonsäuren beim Kochen mit Natronlauge, denn die Einwirkung von Natriumäthylat führt von den Lactonsäureestern zu zweibasischen ungesättigten Säuren nur unter der Bedingung, dass die mittelständige Carboxylgruppe zu der zur Bildung des Lactonringes verwendeten Hydroxylgruppe in β -Stellung sich befindet: in anderen Fällen, wie beim Terpenylsäureester, verläuft die Reaction in ganz anderem Sinne.

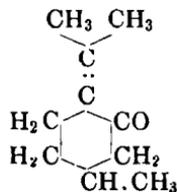
Basel, Mai 1900. Universitätslaboratorium.

235. F. W. Semmler: Pseudo- und Ortho-Klasse der Terpene, Terpenalkohole, Terpenketone u. s. w.

(Eingegangen am 14. Mai.)

Es ist bisher mit Sicherheit von keiner Terpenverbindung ausgesprochen und nachgewiesen worden, dass eine doppelte Bindung vom Kern aus nach der Methylengruppe hin in der Seitenkette vorhanden ist. Am allerwenigsten ist nachgewiesen worden, dass derartige Verbindungen in der Natur in den ätherischen Oelen sich in einer auch nur einigermaassen grösseren Menge vorfinden. Man hat wohl aus Oxydationsproducten einiger Körper, wie wir nachher beim Nopinen sehen werden, die Vermuthung ausgesprochen, dass eine derartige Doppelbindung in der Seitenkette vorhanden sein könne, ein stricter Beweis ist aber bisher nicht erbracht worden.

Von der zur Methylgruppe sich in Para-Kettung befindenden Isopropylengruppe habe ich seiner Zeit zuerst beim Pulegon nachgewiesen, dass wir eine derartige doppelte Bindung unmittelbar am Kern nach jener Gruppe hin haben. Ich gab dem Pulegon folgenden Constitution



Der Beweis für dieselbe lag in der glatten Aboxydation des Pulegons zur β -Methyladipinsäure und zum Aceton. Diese Formel ist inzwischen durch Wallach und andere Chemiker weiterhin bestätigt worden.