

0.1773 g Sbst.: 0.4993 g CO<sub>2</sub>, 0.0923 g H<sub>2</sub>O. — 0.1788 g Sbst.: 0.5042 g CO<sub>2</sub>, 0.0951 g H<sub>2</sub>O. — 0.1855 g Sbst.: 0.1577 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>OS. Ber. C 77.09, H 5.76, S 11.44.  
Gef. » 76.81, 76.90, » 5.82, 5.95, » 11.67.

Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab:

0.2026 g Sbst.: 16.56 g C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 0.223<sup>o</sup> Δ. — 0.3368 g Sbst.: 16.56 g C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 0.396<sup>o</sup> Δ.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>OS. Ber. 280. Gef. 256, 274.

Das Reduktionsproduct löst sich weder in kalter, noch in kochender Natronlauge. Auch bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde keine Acetylverbindung gebildet. Die CO- und die CS Gruppe ist demnach nicht reducirt worden.

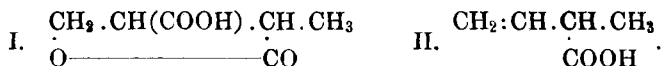
Aus Mangel an Material musste vorläufig davon abgesehen werden, durch event. weitere Reduction auch das letzte Atom Schwefel und den Sauerstoff aus dem Molekül zu eliminiren.

Die Versuche werden fortgesetzt.

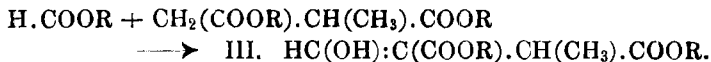
#### 247. Fr. Fichter und Ernst Rudin: Ueber α-Methyl-paraconsäure.

(Eingegangen am 15. April 1904.)

Nachdem die Vinyl-essigsäure aus β-Oxyglutarsäure<sup>1)</sup> genau untersucht war, beabsichtigten wir, ein echtes Homologes der so labilen Säure darzustellen, und hofften, dieses Ziel auf dem Wege zu erreichen, dass wir die α-Methyl-paraconsäure (I) synthetisirten, die bei der Destillation die gesuchte Vinyl-propionsäure (II)<sup>1)</sup> ergeben musste:



Zur Gewinnung der α-Methyl-paraconsäure combinirten wir Brenzweinsäureester mit Ameisensäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat; dabei sollte nach den von Anderlini und Bovisi<sup>2)</sup>, sowie von W. Wislicenus<sup>4)</sup> studirten Reactionen der β-Formyl oder richtiger β-Oxymethylen-Brenzweinsäureester (III) entstehen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2799 [1899] und 35, 938 [1902].

<sup>2)</sup> Die zu dem Stereoisomerenpaar Tiglinsäure-Angelicasäure in demselben Verhältniss stehen würde, wie die Vinyl-essigsäure zu den beiden stereoisomeren Crotonsäuren.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, Ref. 91 [1893]. <sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 3186 [1894].

Die Synthese lässt sich am besten in folgender Weise durchführen. Zu einer im Kältegemisch befindlichen Suspension von 1 Mol.-Gew. alkoholfreiem Natriumäthylat etwa im 25-fachen Gewicht absoluten Aethers lässt man ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Brenzweinsäureester und zwei Mol.-Gew. Ameisensäureester langsam zutropfen. Das Natriumäthylat wird zuerst schleimig und löst sich dann ganz auf; nach mehrwöchentlichem Stehen im Eiskeller scheidet sich aus der Lösung ein feinnadliger Niederschlag aus. Bei der Zersetzung mit Wasser geht der nicht in Reaction getretene Brenzweinsäureester in die ätherische Lösung, während die gelb gefärbte, wässrige, alkalisch reagirende Schicht beim Ansäuern ein Estergemisch ausscheidet, das neben kleinen Mengen von Brenzweinsäureester zwei sehr nahe bei einander siedende Fractionen von den Siedepunkten 133—140° und 140—147° bei 12 mm Druck enthält, in einer Ausbeute von 50—60 pCt. der aus dem Brenzweinsäureester berechneten Menge.

Die beiden Fractionen sind gleich zusammengesetzt.

$C_{10}H_{16}O_5$ .	Ber. C 55.55,	H 7.41.
Fraction I.	Gef. » 55.68, 55.40,	» 7.52, 7.36.
Fraction II.	Gef. » 55.36,	» 7.34.

Auch das Molekulargewicht der beiden Fractionen ist identisch:

$C_{10}H_{16}O_5$ .	Ber. 216.	Fraction I.	Gef. 204, 207.
		Fraction II.	» 109, 195 <sup>1)</sup> .

Die beiden Fractionen sind Gemische von zwei Estern. Beide Fractionen geben mit Eisenchlorid eine kräftige, violettrothe Reaction; beide geben bei der Säurespaltung durch Kochen mit alkoholischem Kali als einzige Producte Ameisensäure und Brenzweinsäure.

Bei der Behandlung mit einer eiskalten, wässrigen Kaliumhydroxydlösung wird von beiden Fractionen ein Theil gelöst, ein anderer bleibt unverändert. Der in wässrigem Alkali unlösliche Ester siedet etwas höher als das Gemisch, bei 150° unter 12 mm Druck; er hat noch dieselbe Zusammensetzung:

$C_{10}H_{16}O_5$ .	Ber. C 55.55,	H 7.41.
	Gef. » 55.61, 55.42,	» 7.57, 7.61,

giebt aber keine Eisenchloridreaction mehr.

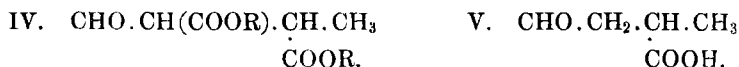
Der in wässrigem Alkali lösliche Theil des Esters wird mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure wieder ausgefällt; aber trotz aller Vorsicht zersetzt er sich bei der Alkalibehandlung immer ein wenig und siedet dann nicht mehr glatt; ein Verseifungsversuch aber zeigt durch die erhaltenen Producte, Ameisensäure und Brenzweinsäure, ohne

<sup>1)</sup> Durch Siedepunktserhöhung in Benzollösung bestimmt.

weiteres, dass auch dem alkalilöslichen Ester noch dieselbe Structur zukommt.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass der alkalilösliche Ester wirklich die Constitution des  $\beta$ -Oxymethylen-brenzweinsäureesters besitzt: er zeigt alle Reactionen, die man von einem derartigen Ester erwarten darf (die Eisenchloridreaction des Estergemisches ist seiner Gegenwart zuzuschreiben) und liefert, wie gleich noch geschildert werden soll, bei der Reduction die gesuchte  $\alpha$ -Methyl-paraconsäure, deren Constitution durch ihren Zusammenhang mit der Pyrocinchonsäure sichergestellt ist.

Schwieriger ist es, sich von der Natur des alkaliunlöslichen Esters ein Bild zu machen. Nach seinen Eigenschaften wird man ihm die Aldoform zutheilen: dürfen wir ihn aber als den desmotropen  $\beta$ -Formyl-brenzweinsäureester IV betrachten? In allen bisher untersuchten Fällen von Desmotropie sind die Isomeren nur dann isolirbar gewesen, wenn wenigstens das Eine fest war.



Aber eine andere Structurformel des Esters scheint ausgeschlossen: die Versuche von Claisen<sup>1)</sup> zeigen, dass an einen Eingriff des Ameisensäureesters in die CH-Gruppe des Brenzweinsäureesters nicht zu denken ist.

Derivate, welche zu einer weiteren Aufklärung des Isomerieverhältnisses der beiden Ester führen könnten, wie Kupfersalze oder einfache Phenylhydrazinabkömmlinge, haben wir bis jetzt nicht erhalten. Eine am Aldoester nicht beobachtete Reaction, die Spaltung beim Kochen mit Salzsäure unter Bildung einer nicht krystallisirbaren Säure, die Fehling'sche Lösung reducirt, beim Stehen an der Luft oder glatter beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure sich zu Brenzweinsäure oxydirt und demgemäss vielleicht mit der  $\beta$ -Aldehydo-isobuttersäure (V.) von W. H. Perkin jun. und C. H. G. Sprankling<sup>2)</sup> identisch ist, lässt keine Schlüsse bezüglich der Tautomerie zu.

Der Aldoester ist der Reduction nicht zugänglich. Für unsere Zwecke hatte nur der reducibare Enolester Bedeutung. Nachdem aber festgestellt war, dass der alkalilösliche Ester sich nur unter partieller Zersetzung vom alkaliunlöslichen trennen lasse, so haben wir immer das direct erhaltene Estergemisch reducirt, wobei der Aldoester

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 297, 92 [1897].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 75, 11: Chem. Centralbl. 1899, I, 557.

unverändert blieb und erst bei der Verseifung des reducirten Esters der bekannten Spaltung in Ameisensäure und Brenzweinsäure unterlag.

Die Reduction wird am besten durchgeführt mit Natriumamalgam in alkoholisch-wässriger Lösung unter Einleiten eines Kohlendioxydstromes, indem das Doppelte der berechneten Amalgammenge in kleinen Portionen unter heftigem Rühren mit der Turbine eingetragen wurde: Das Reductionsproduct ist ein Estergemisch, aus dem eine Hauptfraction vom Siedepunkt 145—150° (14 mm Druck) isolirt werden kann, die der Analyse nach ziemlich reinen  $\alpha$ -Methylparaconsäureester darstellt.

$C_8H_{12}O_4$ . Ber. C 55.81, H 6.98.  
Gef. » 56.01, 56.02 55.88, » 7.01, 7.38, 7.24.

Bei den geringen analytischen Differenzen zwischen  $\beta$ -Oxymethylenbrenzweinsäureester und  $\alpha$ -Methylparaconsäureester lässt sich freilich durch Elementaranalysen die Einheitlichkeit des Esters nicht erkennen. In der That giebt das Präparat bei der Verseifung mit Barythydrat reichliche Mengen von Brenzweinsäure und Ameisensäure neben der gesuchten Paraconsäure. Für die Aufarbeitung der Verseifungsproducte<sup>1)</sup> empfiehlt sich folgende Methode: Die erhaltenen Säuren werden mit Wasserdampf destillirt, wobei eine kleine Menge Pyrocinchonsäureanhydrid, kenntlich am Schmelzpunkt (95°) und am süßen Geschmack, neben Ameisensäure übergeht. Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säuren werden der Destillation im Vacuum unterworfen; zuerst verflüchtigt sich Brenzweinsäureanhydrid, und bei 190—200° folgt die  $\alpha$ -Methylparaconsäure, die zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Aus absolutem Aether umkrystallisirt, bildet sie grosse, durchsichtige Prismen vom Schmp. 104°.

$C_6H_8O_4$ . Ber. C 50.00, H 5.56.  
Gef. » 50.17, » 5.70.

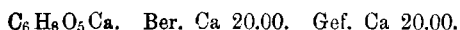
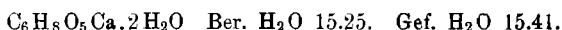
Titration: 0.1735 g verbrauchten in der Kälte 12.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -*n*-Natronlauge, in der Hitze 24.2 ccm, statt der berechneten 12.05 ccm in der Kälte und 24.10 ccm in der Hitze.

$\alpha$ -Methylparaconsäure ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in Aether und Benzol, unlöslich in Petroläther. Sie ist vorzüglich charakterisirt durch das bei der Neutralisation mit basischem Zinkcarbonat in der Kälte erhaltene, aus der concentrirten Lösung langsam in glänzenden, durchsichtigen Prismen auskrystallisirende  $\alpha$ -methylparaconsaure Zink:

$(C_6H_7O_4)_2Zn \cdot 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  17.01. Gef.  $H_2O$  17.11, 17.00.  
 $(C_6H_7O_4)_2Zn$ . Ber. Zn 18.56. Gef. Zn 18.71, 18.62.

<sup>1)</sup> Ueber ein dabei in kleinen Mengen erhaltenes Nebenproduct vergl. die Notiz am Schluss der Abhandlung.

Durch Neutralisation mit Aetzkalk in der Hitze resultiren nach dem Entfernen des Calciumhydroxydüberschusses beim Eindampfen harte Krusten von  $\alpha$ -methylitamalsäurem Calcium:

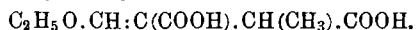


Schon bei der Reinigung der  $\alpha$ -Methyl-paraconsäure ist erwähnt worden, dass sie im Vacuum unzersetzt flüchtig ist. Um sie nun in Vinyl-propionsäure überzuführen, destillirten wir sie bei gewöhnlichem Druck recht langsam: aber auch unter diesen Umständen ging sie grossentheils unzersetzt über. Mehr als 80 pCt. der angewandten Säure konnten aus dem Destillat wieder in reinem Zustand abgeschieden werden, und daneben wurde Pyrocinchonsäureanhydrid gefunden in einer Menge, welche 17 pCt. der  $\alpha$ -Methyl-paraconsäure entspricht. Eine einbasische Säure liess sich aus dem Destillate nicht isoliren; die Reaction muss durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Die  $\alpha$ -Methyl-paraconsäure verhält sich in dieser Beziehung ganz wie die Paraconsäure, die bei der Destillation auch keine einbasische ungesättigte Säure, sondern nur Citraconsäureanhydrid liefert, während die  $\gamma$ -Methylparaconsäure neben reichlichen Mengen von Methylcitraconsäure doch schon eine praktisch brauchbare Ausbeute an  $\beta$ ,  $\gamma$ -Pentensäure ergibt.

Bei der Verseifung des  $\alpha$ -Methyl-paraconsäureesters mit Baryhydrat fällt ein schwer lösliches Baryumsalz aus, aus welchem eine Säure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$  isolirt wurde, die sich aus Wasser in kurzen Prismen oder in kugelligen Krystalldrusen vom Schmp.  $151^\circ$  abscheidet. Sie ist leicht löslich in Aether, schwer in Chloroform, nicht in Benzol; sie entfärbt Permanganat in Natriumcarbonatlösung momentan, zeigt bei der Titration das mit obiger Formel harmonirende Aequivalentgewicht 94, bei der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung die Werthe 375 und 386 statt 188 (vermuthlich infolge von Association), und giebt ein in heissem Wasser fast unlösliches Zinksalz von der Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Zn}$ . Das eigenthümliche Nebenproduct hat vielleicht die Formel einer Aethoxymethylen-brenzweinsäure



Basel, April 1904, Universitätslaboratorium I.