

durchsichtigen, prismatischen Krystallen vom Schmp. 148—150° (unter Zersetzung) erhalten.

$C_7H_{10}O_4$. Ber. C 53.16, H 6.33.

Gef. » 53.12, » 6.36.

Titration: 0.1771 g brauchten 22.3 ccm statt 22.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

Basel, April 1904. Universitätslaboratorium I.

249. Hans Stobbe: Configurationsbestimmung
der beiden stereoisomeren Methyl-phenyl-itaconsäuren.
(2. Abhandlung über Indonessigsäuren.)

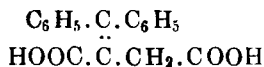
(Eingegangen am 6. April 1904.)

Bei der Einwirkung von Acetophenon auf Bernsteinsäureester entstehen drei isomere Säuren¹⁾, deren Constitution durch eingehende Untersuchungen bestimmt worden ist.

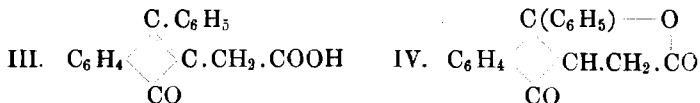
Zwei von ihnen, die γ -Methyl- γ -phenyl-itaconsäure (Schmp. 171°) und die γ -Methyl- γ -phenyl-isoitaconsäure (Schmp. 183°) sind structuridentisch. Ihre Verschiedenheit kennzeichnete ich durch die Raumformeln I und II²⁾, ohne allerdings bisher angeben zu können, welche von beiden der einen oder der anderen Säure zukäme:



Erst nachdem ich gezeigt habe, dass die Diphenyl-itaconsäure³⁾,



durch concentrirte Schwefelsäure glatt in zwei Indonderivate⁴⁾, die γ -Phenyl- α -indonessigsäure (III) und das γ -Phenyl- α -hydrindonacetylacton (IV), verwandelt wird, hat sich auch diese Frage entscheiden lassen.



Man durfte erwarten, dass eine Säure der Formel I mit *cis*-Stellung von Phenyl und Carboxyl ebenfalls »indonisiert« werden würde,

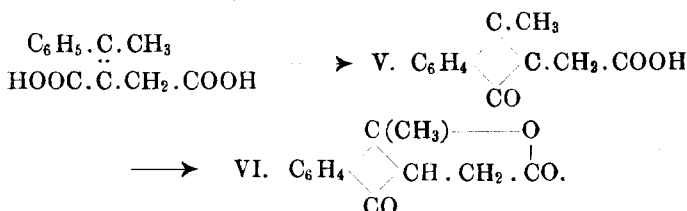
¹⁾ Stobbe, Ann. d. Chem. 308, 69 [1899].

²⁾ Ann. d. Chem. 308, 74 [1899]. ³⁾ loc. cit. 308, 94 [1899].

⁴⁾ Diese Berichte 35, 1727 [1902]. Vergl. auch die dortigen Citate.

dass hingegen bei der isomeren Säure (II) mit *cis trans*-Stellung derselben Radicale diese Reaction nicht eintreten würde. Diese Voraussetzungen haben sich auf Grund der Versuche, die ich unter Mitwirkung des Hrn. Robert Rose ausgeführt habe, in sehr befriedigender Weise bestätigen lassen. Wir haben mit Sicherheit bewiesen, dass die höher schmelzende Methyl-phenyl-isoitaconsäure die *cis*-Configuration I und die niedriger schmelzende Methyl-phenyl-itaconsäure die *cis-trans*-Configuration II hat.

A. Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Methyl-phenyl-isoitaconsäure. — Bildung der γ -Methyl- α -indonessigsäure und des Lactons der γ -Methyl- γ -oxyhydrindonessigsäure.



Die sorgfältig getrocknete, fein pulverisirte Methyl-phenyl-isoitaconsäure (Schmp. 183°) wird unter Eiskühlung in kleinen Portionen zur zehnfachen Menge chemisch reiner, concentrirter Schwefelsäure gegeben. Man erhält eine dunkelviolette Lösung, die nach Verlauf von vier bis fünf Stunden in einen mit Eiswasser und Aether beschickten Scheidetrichter gegossen wird. Hierbei fallen Flocken aus, die sich in dem reichlich vorhandenen Aether lösen. Man trennt die Schwefelsäureschicht von der intensiv gelben Aetherschicht und extrahirt Letztere bis zur völligen Entfärbung mit Sodalösung.

Im Aether hinterbleibt das farblose Methyl-hydrindonacetylacton; aus der Sodalösung wird beim Ansäuern die gelbe Methyl-indonessigsäure gefällt. Die Ausbeute entspricht nahezu der theoretischen: 60–70 pCt. Lacton und 20–30 pCt. Säure. Je länger die Einwirkung der Schwefelsäure dauert, desto reichlicher wird die Ausbeute an Lacton.

Die

Methyl-indonessigsäure (V)

krystallisirt aus Benzol in kleinen, citronengelben Prismen und schmilzt bei 154–155°.

0.1570 g Sbst.: 0.4100 g CO₂, 0.0695 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₃. Ber. C 71.29, H 4.95.

Gef. » 71.22, » 4.98.

Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol und Petroläther, sehr wenig in Wasser. Ihre Alkali- und Erdalkali-Salze sind ebenfalls gelb. Mit concentrirter Schwefelsäure liefert sie eine anfangs violette, sich langsam entfärbende Lösung.

Ihr Verhalten entspricht vollkommen der obigen Formel. Sie enthält ein Ketoncarbonyl und giebt bei der Oxydation unter Sprengung des sauerstoffhaltigen Fünfringes Phtalsäure.

Das Semicarbazon, $C_{13}H_{13}O_3N_3$, wurde nach der üblichen Methode bereitet. Es fällt aus dem wässrig-alkoholischen Reactions-gemische sofort aus und wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Helleitronengelbe Nadelchen, die bei $218-219^{\circ}$ unter Zersetzung schmelzen.

0.1500 g Subst.: 21 ccm N (24° , 756 mm).

$C_{13}H_{13}O_3N_3$. Ber. N 16.22. Gef. N 15.61.

Oxydation. Eine wässrige Lösung des Natriumsalzes wurde auf dem Wasserbade erwärmt und allmählich eine vierprocentige Permanganatlösung bis zur Entfärbung hinzugegeben. Hierauf wird die heisse Flüssigkeit filtrirt, der Braunstein sorgfältig ausgewaschen und das Filtrat gemeinschaftlich mit dem Waschwasser auf ein kleines Volumen eingeeengt. Beim Ansäuern fielen Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei $210-214^{\circ}$ schmolzen; sie liessen sich leicht sublimiren und gaben dann beim Erhitzen mit Resorcin und Chlorzink die bekannte Fluoresceïnreaction.

Die Methylindonessigsäure ist demnach das vollkommene Analogon der Phenylindonessigsäure (III). Ein Ersatz des Aryls durch das Alkyl bedingt eine Aufhellung der Farbnuance.

Phenylindonessigsäure:	Methylindonessigsäure:
Die Säure — orange	Die Säure — citronengelb
Das Semicarbazon — citronengelb	Das Semicarbazon — hellcitronengelb.

Das Lacton der γ -Methyl- γ -oxy- α -hydrindon-essigsäure (VI).

Diese Verbindung entsteht, wie bereits erwähnt, neben der Methylindonessigsäure bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Isoitaconsäure. Schwer löslich in Aether, etwas leichter in Alkohol, sehr leicht in Aceton, in Wasser unlöslich. Schmp. 179.5° .

0.1667 g Subst.: 0.4355 g CO_2 , 0.0750 g H_2O .

$C_{12}H_{10}O_3$. Ber. C 71.29, H 4.95.

Gef. » 71.25, » 4.99.

Das Lacton ist farblos, giebt mit concentrirter Schwefelsäure keine Färbung. Lässt man seine ätherische Lösung sehr langsam

eindunsten, so erhält man schöne, rhombische Krystalle. Bei Einwirkung von Basen liefert das Lacton nicht etwa die vermutheten farblosen Salze der Oxysäure, sondern direct die gelben Salze der Methyl-indonessigsäure. Auch in diesem Lacton lässt sich die Anwesenheit eines Carbonyls leicht nachweisen.

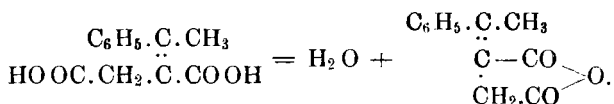
Das Semicarbazon, $C_{13}H_{13}O_3N_3$, bildet sich nicht so schnell wie das der isomeren Methylindonessigsäure. Man muss das Reaktionsgemisch einige Tage stehen lassen. Erst nach dem Verdünnen mit Wasser fallen weisse Nadelchen aus, die zur Entfernung von unverändertem Lacton mit Aceton gewaschen werden. Schmp. 258—259° unter starker Zersetzung.

0.1825 g Sbst.: 26.5 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{13}H_{13}O_3N_3$. Ber. N 16.22. Gef. N 16.36.

Auch dieses Methyl-hydrindonacetolacton ist in seinen Eigenschaften und in seinem Verhalten ausserordentlich ähnlich dem analog constituirten Phenyl-hydrindonacetolacton (IV). Sowohl die Lactone selbst als auch ihre Semicarbazone sind farblos. Beide geben mit Basen direct die entsprechenden gelben Salze der Indonessigsäuren.

B) Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Methyl-phenyl-itaconsäure und auf ihren Diäthylester. —
Bildung des Methyl-phenyl-itaconsäureanhydrides,



Ebenso wie die Iso-Säure wurden 3 g der pulverisirten Methyl-phenyl-itaconsäure allmählich zu 10 g rauchender Schwefelsäure gegeben. In kurzer Zeit entsteht eine dicke, dunkelbraune Flüssigkeit, die nach Verlauf von drei Stunden in Eiswasser gegossen wird. Hierbei scheiden sich Flocken ab. Man wäscht sie bis zum Ausbleiben der Schwefelsäurereaction aus, löst in Aether, schüttelt die erhaltene gelbe Lösung mit wässriger Soda aus und trennt im Scheidetrichter.

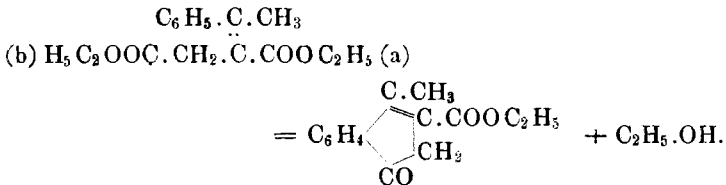
Die farblose, ätherische Flüssigkeit hinterlässt beim langsamen Eindunsten die schön ausgebildeten, prismatischen Krystalle des Methyl-phenyl-itaconsäureanhydrides¹⁾. Sie schmelzen bei 112—114°.

Die gelbe Lösung wird angesäuert. Aether entzieht ihr die ursprüngliche Methyl-phenyl-itaconsäure, die beim Verdampfen zunächst als gelbe Masse hinterbleibt, aus heissem Benzol jedoch in den farblosen, bei 171° schmelzenden Kryställchen ausfällt.

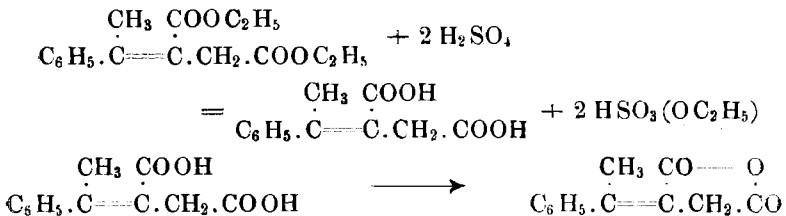
¹⁾ Ann. d. Chem. 308, 121 [1899].

Bei sorgfältiger Aufarbeitung wurden im Ganzen 1.8 g Anhydrid und 0.75 g Säure gewonnen. Nach dem Eindunsten der Benzolmutterlauge gewinnt man noch ein paar Tropfen eines gelben Oeles, das seiner geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnte. Man erkennt hieraus, dass die rauchende Schwefelsäure zur Hauptsache anhydrisierend auf die Dicarbonsäure wirkt, und dass die Reaction also ganz anders verläuft wie bei der Iso-Säure.

Ogleich nun dieses Resultat vollkommen genügt hätte, die Configurationsverschiedenheit der beiden Isomeren darzuthun, haben wir doch noch einen anderen Versuch angestellt. Wir hofften nämlich, durch Verwendung des Diäthylesters der Methyl-phenylitaconsäure einerseits die Anhydrisierung zu verhindern und andererseits vielleicht eine intramolekulare Alkoholabspaltung, nicht etwa durch Indonbildung, wohl aber durch Bildung eines Dihydro-Naphtalinderivates¹⁾ im Sinne der folgenden Gleichung herbeizuführen:



Diese Voraussetzung traf aber nicht zu; das b-Carboxäthyl reagirt nicht mit dem *cis*-Phenyl. Vielmehr bildet sich auch hier unvermutheter Weise die Methylphenylitaconsäure und deren Anhydrid, ein Vorgang, der am besten durch primär erfolgende Verseifung des Esters und Bildung von Aethylschwefelsäure zu erklären ist:



Der Versuch gestaltete sich ganz ähnlich, wie der für die Dicarbonsäure beschriebene. Als der Diäthylester (Sdp. 314—316°) tropfenweise in das Fünffache eiskalter Schwefelsäure (mit 20 pCt. Schwefelsäureanhydrid) eingetragen wurde, entstand wieder das braune, dickflüssige Reaktionsgemisch, aus welchem beim Eingiessen in Wasser dunkle Flocken abgeschieden wurden. Sie wurden in der bereits an-

¹⁾ Vergl. diese Berichte 35, 1728 [1902].

gegebenen Weise verarbeitet. Das Anhydrid, die Dicarbonsäure und der unveränderte Ester liessen sich leicht isoliren. Ein α -Ketodihydronaphthalinsäureester oder gar ein Indonessigester bezw. deren zugehörige Säuren, konnten in keinem Falle, selbst nicht in Spuren, nachgewiesen werden.

Wir haben also gesehen, in wie verschiedener Weise die Schwefelsäure auf die beiden stereoisomeren Dicarbonsäuren wirkt; auf die Isosäure lediglich unter Indonbildung, auf die niedriger schmelzende Isomere unter alleiniger Bildung des normalen Säureanhydrides. So wichtig diese Thatsachen für die Configurationsbestimmung sind, so sind sie andererseits interessant im Hinblick auf die Wirkungsweise anderer Anhydrisirungsmittel, z. B. des Acetylchlorides. Dieses reagirt nach meinen früheren Versuchen ebenfalls sehr leicht mit den beiden Dicarbonsäuren, aber in beiden Fällen nur unter Bildung der normalen Anhydride.

Methyl-phenyl-isoitaconsäure Schmp. 183° \longrightarrow Anhydrid Schmp. 138°
 Methyl-phenyl-itaconsäure \gg 171° \longrightarrow \gg \gg 114°.

Ueber Indonisirungen und Anhydrisirungen anderer γ -Arylitaconsäuren werde ich später berichten. Augenblicklich untersuche ich die Producte der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Isomerenpaar der Phenylitacon- und Phenylaticon-Säure¹⁾. Der eine Theil dieser Arbeit, derjenige über die erste Säure ist bereits abgeschlossen, der andere wird leider durch die recht mühsame Beschaffung genügender Mengen reiner Phenylaticonsäure verzögert.

250. C. Haeussermann: Zur Kenntniss der Nitrocellulose. II.

(Eingegangen am 13. April 1904.)

Zwecks Isolirung des beim Kochen von Nitrocellulose mit Alkalilauge entstehenden flüchtigen Körpers²⁾ wurde das wässrige Destillat nach dem Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure theilweise abdestillirt und die zuerst übergegangene Parthie unter Kühlung mit Pottasche versetzt. Das hierdurch abgeschiedene, eigenthümlich riechende Oel ist jedoch keine einheitliche Verbindung. Bei dem Versuch, dieses Oel unter gewöhnlichem Druck zu destilliren, trat eine tiefgreifende Zersetzung ein, weshalb die Operation im Vacuum bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur vorgenommen wurde. Dabei ging eine

¹⁾ R. Fittig, Ann. d. Chem. 305, 85 [1899]; 330, 298 [1904].

²⁾ Diese Berichte 36, 3956 [1903].