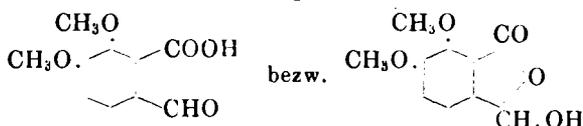


693. H. Simonis, E. Marben und E. Mermod:  
 Ueber die Einwirkung von Grignard'schem Reagens auf  
 $\alpha$ - bzw.  $\gamma$ -Aldehydosäuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. November 1905.)

Tautomerie ist bei den aromatischen  $\alpha$ -Aldehydosäuren von Liebermann<sup>1)</sup> und von Bistrzycki<sup>2)</sup> und Mitarbeitern nachgewiesen worden, und zwar nicht nur an dem einfachsten Vertreter dieser Körperklasse — der Phtalaldehydsäure —, sondern auch an der leichter zugänglichen Dimethoxyverbindung — der Opiansäure:



Mit diesen  $\alpha$ -Aldehydosäuren in Formeln und Reactionen vergleichbar sind die aliphatischen  $\gamma$ -Aldehydosäuren. Auch diese können, wie Simonis und von Wytttenbach<sup>3)</sup> an der Mucobromsäure und Mucochloresäure:



(sowie einigen Abkömmlingen derselben) festgestellt haben, sowohl in obiger aldehydischen als auch in der tautomeren Oxylactonformel:



reagiren.

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, wie sich diese Körperklassen zu der Einwirkung von Grignard'schem Reagens verhalten, indem die entstehenden Verbindungen einen Rückschluss auf das Vorliegen der einen (Aldehyd) oder der anderen (Lacton-) Formel erlaubten. Als Aldehyd musste die Phtalaldehydsäure z. B. unter den geeigneten Bedingungen mit Methylmagnesiumjodid nach Grignard<sup>4)</sup> den secundären Alkohol von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array} \right.$  liefern,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2284 [1886].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 2521 [1888]; 23, 1042 [1890]; 24, 627, 2351 [1891].

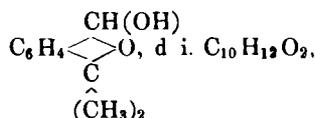
<sup>3)</sup> Näheres hierüber vergl. Dr. Friedrich von Wytttenbach: Ueber die Condensation einiger  $\gamma$ -Aldehydosäuren mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin. Inaug.-Diss., Bern 1905.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 130, 1322 [1900]; Ann. de l'Univ. de Lyon 1901, 1; Chem. Centralblatt 1901, II, 623.

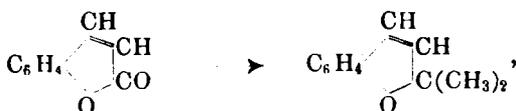
der vermuthlich durch innere Lactonbildung zum Methylphthalid

Gabriel's<sup>1)</sup>,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ , d. i.  $C_9H_8O_2$ , führen würde; bei Annahme

der Lactonformel dagegen kommt bei der Einwirkung von Grignard'schem Reagens nur die Ketongruppe in Frage, die bei genügendem Ueberschuss des Letzteren in  $\cdot CR_2$  verwandelt wird, in welchem Falle also ein Dimethoxyphthalid,



entstände, wie Houben<sup>2)</sup> dies an dem Cumarin,

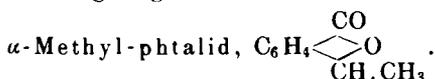


und Bauer<sup>3)</sup> an dem Phtalsäureanhydrid,



gezeigt haben.

Wir haben diese Versuche bis jetzt bei der Phtalaldehydsäure und Opiansäure einerseits (Mermod), sowie der Mucobrom- und Mucochlor-Säure andererseits (Marben) ausgeführt und sind dabei vorläufig zu folgenden Ergebnissen gelangt:



Zu überschüssigem Methylmagnesiumjodid (4 Mol.-Gew.) wurde eine absolut-ätherische Lösung von Phtalaldehydsäure (3.7 g) tropfenweise unter Eiskühlung zugegeben. Nach dem Zersetzen des Zwischenproductes mit Eis und verdünnter Salzsäure wurde die ätherische Schicht im Scheidetrichter mit Soda zur Entfernung nicht in Reaction getretener Phtalaldehydsäure mehrmals ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Es hinterblieb in befriedigender Ausbeute ein schwer flüssiges Oel von der Zusammensetzung  $C_9H_8O_2$ :

0.2332 g Stbst.: 0.6237 g  $CO_2$ , 0.1166 g  $H_2O$ .

$C_9H_8O_2$ . Ber. C 72.98, H 5.40.

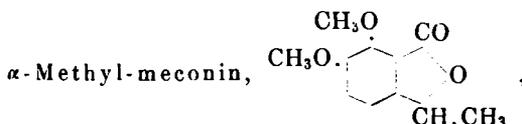
Gef. » 72.94, » 5.60.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2533 [1896].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 492 [1904]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 735 [1904].

Dieses Oel zeigt die von Gabriel dem  $\alpha$ -Methylphtalid zugeschriebenen Eigenschaften, doch konnte der Siedepunkt bis jetzt noch nicht festgestellt werden.

Die Bildung dieses Körpers ist nach dem oben Gesagten für das Vorliegen der aldehydischen Formel der Phtalaldehydsäure maassgebend.



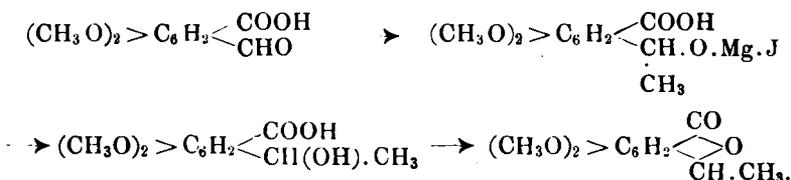
auf ähnliche Weise durch Eintropfen einer ätherischen Suspension von 7.8 g feinst gepulverter und getrockneter Opiansäure in 24.6 g (3 Mol.-Gew. Ueberschuss) Methylmagnesiumjodid dargestellt, bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser weisse bezw. wasserklare Prismen vom Schmp. 101°.

0.2011 g Sbst.: 0.4687 g  $\text{CO}_2$ , 0.1056 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Ber. C 63.46, H 5.77.

Gef. » 63.56, » 5.88.

Die Opiansäure hat also als Aldehyd reagirt nach folgendem Schema:

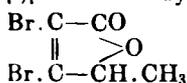


Die auf gleiche Weise aus Opiansäure und Aethylmagnesiumbromid erhaltene Verbindung bildet, aus ganz verdünntem Alkohol umkrystallisirt, weisse Tafeln vom Schmp. 48°.

Ueber weitere Einwirkungsproducte — auch solche mit Noropiansäure — und die weitere Einwirkung von Grignard'schem Reagens auf die gewonnenen Alkylmeconine wird noch berichtet werden.

$\alpha, \beta$ -Dibrom- $\gamma$ -oxy-pentensäurelacton

( $\alpha$ -Methyl- $\beta, \beta'$ -dibrom-dihydrofuranon),



Eine gut gekühlte ätherische Lösung von 26.5 g Methylmagnesiumjodid (3 Mol. Gew. Ueberschuss) wurde tropfenweise mit einer Lösung von 10.4 g Mucobromsäure in absolutem Aether versetzt und die erhaltene voluminöse, gelbliche Fällung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure bis zur völligen Lösung zersetzt. Die abgehobene, ätherische

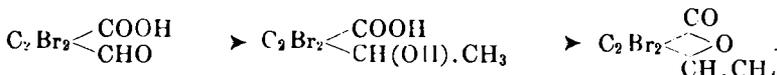
Schicht wurde mit einigen Tropfen Bisulfatlösung entfärbt, erst mit Sodalösung, dann mit Wasser ausgeschüttelt, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und verdampft. Die hinterbleibende, feste, weisse Masse wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert und bildete dann tafelförmige Nadeln vom Schmp. 69.5°.

0.2253 g Sbst.: 0.1952 g CO<sub>2</sub>, 0.0348 g H<sub>2</sub>O. — 0.1725 g Sbst : 0.2529 g AgBr.

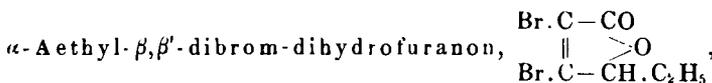
C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 23.44, H 1.58, Br 62.47.

Gef. » 23.62, » 1.73, » 62.73.

Auch hier tritt also, wie bei den aromatischen Verbindungen, Bildung eines secundären Alkohols und dann Lactonbildung ein:



Die entstandene Verbindung kann für die Benennung entweder als Derivat der  $\Delta^2$ -Pentensäure, CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH:CH.COOH, oder des Furans aufgefasst werden. Dass der Ueberschuss an Methylmagnesiumjodid nicht auf das sonst so labile Bromatom der Mucobromsäure eingewirkt hat, ist auffallend. Allerdings beträgt die Ausbeute an diesen und den folgenden Verbindungen nicht über 50 pCt. der Theorie.

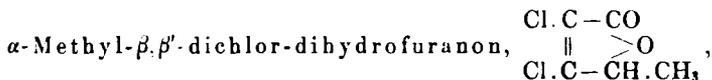


aus Aethylmagnesiumbromid und Mucobromsäure dargestellt, zeigt, aus siedendem Ligroin umkrystallisiert, den Schmp. 51.5° und bildet wasserklare, monokline Prismen, die in kaltem Wasser unlöslich, in den meisten übrigen Agentien dagegen löslich sind.

0.2143 g Sbst.: 0.2072 g CO<sub>2</sub>, 0.0440 g H<sub>2</sub>O. — 0.2250 g Sbst.: 0.3116 g AgBr.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 26.67, H 2.25, Br 59.23.

Gef. » 26.37, » 2.30, » 58.92.

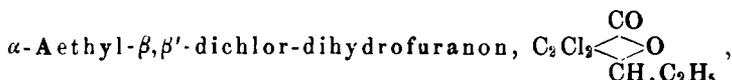


wurde analog der Bromverbindung aus den entsprechenden Mengen Mucochlorsäure und Jodmethylmagnesium erhalten und bildet ein leichtflüssiges, hellgelbes Oel, das in Kältemischungen erstarrt, bei dem Herausnehmen jedoch wieder flüssig wird. Unter 22 mm Druck siedet es bei 120° zersetzt.

0.2209 g Sbst.: 0.2890 g CO<sub>2</sub>, 0.0542 g H<sub>2</sub>O. — 0.2121 g Sbst.: 0.3621 g AgCl.

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 35.95, H 2.42, Cl 42.47.

Gef. » 35.60, » 2.72, » 42.21.



aus Mucochlorsäure und Aethylmagnesiumbromid, bildet ebenfalls ein die Augen- und Nasen-Schleimbäute reizendes Oel, das unter 11 mm Druck bei 109—110° als wasserklare Flüssigkeit übergeht. Unter Atmosphärendruck siedet es bei 226° und erstarrt nur in Kältegemischen. Es löst sich leicht in den üblichen Solventien, ausser Wasser und Ligroin.

0.1939 g Sbst.: 0.3082 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Ber. Cl 39.17. Gef. Cl 39.30.

Die Untersuchung dieser Verbindungen und die Einwirkung aromatischer Alkylbromide ist noch in Arbeit.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule, Berlin.

#### 694. C. Harries: Zur Kenntniss der Kautschukarten. Ueber die Beziehungen zwischen den Kohlenwasserstoffen aus Kautschuk und Guttapercha.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 24. November 1905.)

Von den wissenschaftlichen Arbeiten der jüngsten Zeit über Guttapercha sind diejenigen von W. Ramsay<sup>1)</sup> und A. Tschirch<sup>2)</sup> von Interesse. Beide Forscher kommen zu dem Resultat, dass der in der Guttapercha enthaltene Kohlenwasserstoff eine weisse, krystallinische Masse von der empirischen Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  darstellt, die durch den Sauerstoff der Luft anscheinend noch leichter als der Kautschuk angegriffen wird. Ramsay hat ferner gezeigt, dass sich die Molekulargrösse nach der ebullioskopischen Methode nicht bestimmen lässt, da keinerlei Siedepunkterhöhung des Lösungsmittels beobachtet werden kann. Dies ist natürlich, da der Guttaperchakohlenwasserstoff wie derjenige des Kautschuks beim Auflösen colloïdale Lösungen bildet. Ich selbst<sup>3)</sup> habe früher gefunden, dass die reine Guttapercha beim Behandeln mit salpetriger Säure ähnlich wie der Kautschuk in ein gelbes Nitrosit,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7$ , übergeführt wird, dessen Molekulargrösse zwischen  $\text{C}_{10}$  und  $\text{C}_{20}$  liegt.

Nachdem es nun gelungen ist, vermittelst der Ozonmethode die

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 31, 1367 [1902].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 243, II, 114 [1905].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 1938 [1903].