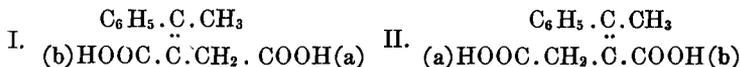


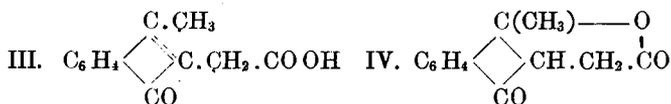
322. Hans Stobbe und Otto Horn: Die Konfiguration der Phenyl-itaconsäure und Phenyl-aticonsäure. (4. Abhandlung über Indon-essigsäuren.¹⁾

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

In der zweiten Abhandlung über Indon-essigsäuren ist ein Verfahren zur Konfigurationsbestimmung der beiden stereoisomeren γ -Methyl- γ -phenyl-itaconsäuren,

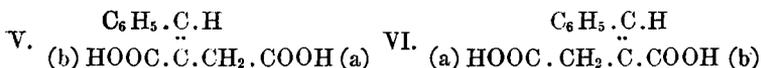


beschrieben worden. Die Methyl-phenyl-isoitaconsäure (Schmp. 183°) hat die Raumformel I (*cis*-Stellung von Phenyl und *b*-Carboxyl), weil sie durch kalte konzentrierte Schwefelsäure in die gelbe Methylindon-essigsäure (III) und das farblose Methyl-hydrindonacetolacton (IV), ver-



wandelt wird. Die isomere Methyl-phenyl-itaconsäure (Schmp. 171°) hat die Formel II (*trans*-Stellung von Phenyl und *b*-Carboxyl), weil sie unter den gleichen Bedingungen keine Spur eines Indonderivates liefert, sondern lediglich in ihr farbloses Anhydrid übergeführt wird.

Den obigen Dicarbonsäuren analog konstituiert ist ein anderes, von R. Fittig dargestelltes Säurepaar, die Phenyl-itaconsäure und die Phenyl-aticonsäure, die auf Grund einer sehr eingehenden Untersuchung²⁾ für strukturidentisch befunden und für stereoisomer im Sinne der beiden Formeln

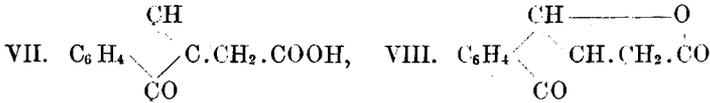


angesprochen wurden. Diese Annahme zu bestätigen und gleichzeitig die Konfiguration der beiden Säuren mit Hilfe unserer Schwefelsäure-Reaktion zu bestimmen, war das Motiv für die vorliegende Untersuchung. Wir haben, nach Beschaffung einer ausreichenden Menge der sehr mühsam zu bereitenden Phenylaticonsäure, mit Leichtigkeit zeigen können, daß sich diese Säure durch Schwefelsäure glatt »in-

¹⁾ Die drei ersten Abhandlungen diese Berichte **35**, 1727 [1902]; **37**, 1619 [1904]; **39**, 1066 [1906].

²⁾ R. Fittig, Ann. d. Chem. **304**, 142 [1899]; **305**, 19 [1899]; **330**, 325 [1904].

donisieren« läßt, und daß dabei drei verschiedene Verbindungen, die monomere Indon-essigsäure (VII), das Hydrindon-acetolacton (VIII),

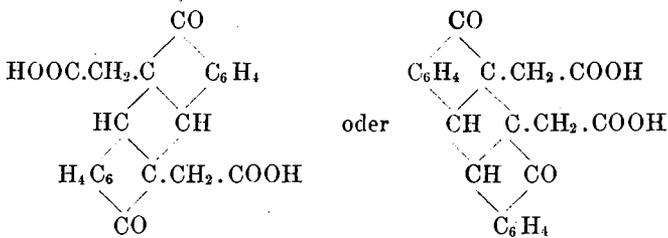


und drittens in sehr geringer Menge eine bimere Indon-essigsäure entstehen. Hieraus folgt, daß die Phenylitaconsäure die Raumformel V hat. Da nun ihr Isomeres, die Phenylitaconsäure mit kalter konzentrierter Schwefelsäure kein Indonderivat liefert, sondern in ihr farbloses Anhydrid verwandelt wird, ist für diese Säure die Formel VI (mit *cis-trans*-Stellung von Phenyl und *b*-Carboxyl) bewiesen.

Die Indon-essigsäure (VII), das Anfangsglied dieser Säuregruppe ist gelb und bildet ein ebenfalls gelbes, aber heller nuanciertes Semicarbazon. Die Farbigkeit beider Verbindungen beruht auf der Anwesenheit von drei Chromophoren: $\cdot\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{C}:\text{O}) \cdot \text{C}:\text{C}$ resp. $\cdot\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{C}:\text{N}) \cdot \text{C}:\text{C}$ in konjugierter Folge.

Das Hydrindon-acetolacton (VIII) enthält einen Chromophor weniger und ist daher farblos. Es liefert bei der Einwirkung von Basen nicht etwa farblose Salze der entsprechenden γ -Oxysäure, sondern direkt die gelben Salze der Indon-essigsäure.

Die hochschmelzende bimere Indon-essigsäure, deren Molekülgröße in siedender Acetonlösung ermittelt wurde, ist ebenfalls farblos. Diese Tatsache läßt darauf schließen, daß auch sie, im Vergleich zur monomeren Verbindung, eine Minderzahl von Chromophoren enthalten wird. Man könnte ihre Konstitution daher am zutreffendsten wohl durch die Formelbilder



veranschaulichen.

Experimentelles.

Die Phenyl-itaconsäure. Für die Darstellung dieser Säure haben wir das von Fittig und Brooke¹⁾ beschriebene Verfahren in einigen Punkten modifiziert.

¹⁾ Ann. d. Chem. **305**, 19 [1899].

Je 25 g Phenylitaconsäure werden mit 1 Liter 10-prozentiger Natronlauge im Kupferkessel am Rückflußkühler unter Zusatz von etwas Tierkohle gekocht und das Ganze nach schnellem Filtrieren in ein Gemisch von 500 ccm zerkleinertem Eis und 500 ccm konzentrierter Salzsäure gegeben. Nach 12 Stdn. filtriert man die ausgeschiedenen Flocken, die nur wenig Aticonsäure enthalten, ab und ergänzt sie durch Zugabe neuer Itaconsäure auf 25 g, um das Kochen mit Natronlauge zu wiederholen.

Die wäßrig-saure Mutterlauge des ausgefallenen Anteils wurde im Hagemannschen Apparate bis zur Erschöpfung ausgeäthert, der Extrakt getrocknet und eingedunstet, die rückständige krümelige Masse mit Benzol extrahiert und die dabei ungelöst bleibende Phenylitaconsäure (Schmp. 178°) abfiltriert. Das benzolische Filtrat schüttelt man mit Sodalösung, entfernt das Benzol durch Abheben und durch Einleiten eines Luftstromes, neutralisiert die wäßrig-alkalische Lösung mit Eisessig, versetzt mit Barytwasser und läßt die schwer löslichen Bariumsalze im Laufe von 24 Stunden zu Boden sinken. Sie krystallisieren in Form weißer Blättchen und liefern auf Zusatz von Salzsäure ein Gemenge von Itaconsäure und Aticonsäure, das durch Digerieren mit der 15-fachen Menge Wasser unter Zusatz von Tierkohle und unter Vermeidung längeren Kochens gelöst wird. Beim Erkalten fällt der größere Teil der schwerer löslichen Itaconsäure aus. Das Filtrat enthält die Aticonsäure, die ihm durch Extraktion mit Äther entzogen wird. Man krystallisiert sie so lange aus absolutem Äther um, bis ihre zum Teil zentimeterlangen Krystalle vollkommen durchsichtig werden und bei 149—151° schmelzen.

Im ganzen mußten zur Durchführung der folgenden Untersuchung etwa 150 g Phenylitaconsäure auf diese Weise verarbeitet werden. Abänderungen der Versuchsbedingungen, Anwendung höherer Temperatur (Erhitzen im Einschmelzrohr), Ersatz der wäßrigen Natronlauge durch alkoholische, Verwendung von Kalilauge anstatt der Natronlauge, führten zu keiner vorteilhafteren Gewinnung der Aticonsäure.

Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf die Phenylitaconsäure. Bildung der α -Indon-essigsäure und des Hydrindon-acetolactons (Lacton der γ -Oxyhydrindon-essigsäure).

Je 3 g sorgfältig getrockneter und gepulverter Phenylitaconsäure werden unter Eis-Kochsalz-Kühlung (bei -12°) in kleinen Portionen in 30 g 99-prozentiger Schwefelsäure eingetragen. In dem Maße wie die Säure sich löst, wird die Flüssigkeit dunkelbraun. Nach fünfständiger Einwirkung, wobei die Temperatur nicht über -5° gestiegen war, wurde die Lösung in einen mit gestoßenem Eis und Äther beschickten Scheidetrichter gegeben. Hierbei fallen gelbe Flocken aus, die sich in dem Äther lösen. Die dunkelgelbe, ätherische Lösung wurde von der ebenfalls gelben Schwefelsäureschicht getrennt, letztere mit Äther vollends extrahiert, und die vereinigten, ätherischen Flüssigkeiten bis

zur vollständigen Entfärbung mit Sodalösung ausgeschüttelt. Im Äther hinterbleibt das farblose Hydrindon-acetolacton (ca. 0.2 g). Aus der goldgelben Natriumsalzlösung gewinnt man durch Eingießen in abgekühlte, verdünnte Schwefelsäure die α -Indon-essigsäure. Sie wird teils in Form grünlichgelber Flocken ausgefällt, teils durch Ausäthern der grünlichgelben Säurelösung isoliert. (Gesamtausbeute 2.4 g.)

In dem flockig abgeschiedenen Anteile der gelben Indon-essigsäure fand sich in sehr geringer Menge die weiße, hochschmelzende bimere Indonessigsäure (ca. 0.09 g). Beide Säuren werden getrennt durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff; die polymere Säure ist darin schwerer löslich.

Die Ausbeute an Säure und Lacton entspricht nahezu der theoretischen. Bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure auf die Phenylatconsäure wächst die Ausbeute an Lacton.

Die α -Indon-essigsäure (Formel VII) krystallisiert aus Schwefelkohlenstoff in Büscheln kurzer Nadeln, aus Benzol in kleinen citronengelben Prismen. Schmp. 99°.

0.0941 g Sbst.: 0.2442 g CO₂, 0.0368 g H₂O. — 0.1273 g Sbst.: 0.3315 g CO₂, 0.0517 g H₂O.

C₁₁H₈O₃. Ber. C 70.98, H 4.30.
Gef. » 70.78, 70.84, » 4.37, 4.53.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode.

Lösungsmittel	Substanz	d	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. ber.
32.83 g Chloroform	0.1332	0.077	189	
»	0.2634	0.147	196	188
»	0.3454	0.162	185	

Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Eisessig, schwerer in Benzol und Schwefelkohlenstoff, fast gar nicht in Petroläther und reinem Wasser. Ihre Alkalisalze sind goldgelb.

Das Semicarbazon der Indon-essigsäure wurde nach der üblichen Methode in wäßrig-alkoholischer Lösung dargestellt. Es fällt aus dem Reaktionsgemisch in wenigen Minuten aus und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln, die bei 199° unter Zersetzung schmelzen.

Das Hydrindon-acetolacton (Formel VIII) wird in der oben beschriebenen Weise von der Indon-essigsäure getrennt und krystallisiert aus Äther in farblosen Nadeln. Schmp. 123°.

0.1410 g Sbst.: 0.3661 g CO₂, 0.0547 g H₂O. — 0.1538 g Sbst.: 0.3988 g CO₂, 0.0606 g H₂O.

C₁₁H₈O₃. Ber. C 70.98, H 4.30.
Gef. » 70.65, 70.73, » 4.35, 4.41.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode.

Lösungsmittel	Substanz	λ	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. ber.
28.17 g Chloroform	0.3458	0.242	182	
»	0.4424	0.302	187	188

Das Lacton löst sich farblos in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform, bildet aber mit 10-prozentiger Natronlauge eine gelbe Lösung, aus der beim Ansäuern die bei 99° schmelzende gelbe Indon-essigsäure gefällt wird.

Die bimere Indon-essigsäure, $C_{22}H_{16}O_6$, entsteht, wie erwähnt, neben der monomeren Indon-essigsäure in sehr geringer Ausbeute. Sie schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 229°.

0.1027 g Sbst.: 0.2653 g CO_2 , 0.0457 g H_2O . — 0.0751 g Sbst.: 0.1931 g CO_2 , 0.0349 g H_2O .

$C_{22}H_{16}O_6$. Ber. C 70.98, H 4.30.
Gef. » 70.48, 70.13, » 4.98, 5.20.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode.

Lösungsmittel	Substanz	λ	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. ber.
21.29 g Aceton	0.0514	0.010	(415)	
	0.1215	0.026	377	376
	0.1982	0.043	372	

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther und Benzol, noch schwerer in Wasser und den übrigen gebräuchlichen Solvenzien. Sie löst sich in kalter Sodalösung farblos. Mit kalter 10-prozentiger Natronlauge entsteht eine gelbe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser farblos wird, dagegen beim schwachen Erwärmen blauviolett, bei stärkerem Erhitzen braun wird. Nach dreistündigem Digerieren der alkalischen Lösung fällt Schwefelsäure aus der erkalteten Flüssigkeit eine bei etwa 135° unter Zersetzung schmelzende Substanz. Mit konzentrierter Schwefelsäure bildet die bimere Indon-essigsäure eine farblose Lösung, aus der nach Verlauf von drei Stunden die unveränderte Verbindung durch Wasser ausgefällt wird. Von Acetylchlorid wird die Säure nur wenig, aber auch ohne Färbung gelöst. Die Versuche, die monomere Indon-essigsäure direkt in ihr Polymeres überzuführen, sind noch nicht abgeschlossen.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die Phenyl-itaconsäure. — Gewinnung des Phenylitaconsäureanhydrids.

Bei allmählichem Einstreuen feingepulverter Phenylitaconsäure in die 10-fache Gewichtsmenge eiskalter konzentrierter Schwefelsäure erhält man unter andauernder Kühlung eine anfangs gelbe, später orange

und schließlich rotbraune Lösung. Gießt man diese nach Verlauf von drei Stunden in mit Äther überschichtetes Eiswasser, so scheidet sich bereits ein Teil des gebildeten Phenylitaconsäure-anhydrides ab; der andere Teil ist in der ätherischen Flüssigkeit gemengt mit unveränderter Phenylitaconsäure. Anhydrid und Säure werden durch kalte Sodalösung getrennt. Die Ausbeute an Anhydrid und Säure beträgt je 50 %. Das Phenylitaconsäure-anhydrid schmilzt nach dem UmkrySTALLISIEREN aus Chloroform bei 164°.

Während also die Phenylitaconsäure durch kalte, konzentrierte Schwefelsäure lediglich anhydriert wird, verwandelt sich dieselbe Säure nach Fittig und Leoni¹⁾ beim Kochen mit 50-prozentiger Schwefelsäure in Phenylbutyrolacton und eine polymere Phenylisocrotonsäure; auch bei dieser Reaktion bleibt ein großer Teil der Dicarbonsäure unverändert.

623. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Zur Kenntnis des Umbellulons, C₁₀H₁₄O).

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. November 1908.)

Vor ungefähr einem Jahre brachte ich in diesen Berichten²⁾ eine ausführliche Mitteilung über die Konstitution des Umbellulons und klärte letztere auf. An genannter Stelle vergleiche man die Geschichte dieses Moleküles, namentlich die Literatur der früheren Arbeiten. Es waren besonders Power, Lees und Tutin gewesen, die in letzter Zeit sich mit der Untersuchung des Umbellulons befaßt hatten. Um Wiederholungen zu vermeiden, möchte ich an dieser Stelle nur erwähnen, daß sich das Umbellulon zu ca. 40% in dem ätherischen Öle von *Umbellularia Californica* Nutt. befindet, daß es ein Keton ist und neben der Ketogruppe benachbart eine doppelte Bindung aufweist; im übrigen ist das Molekül zweifellos bicyclisch. Tutin nimmt für das Umbellulon als Muttersubstanz ein Bicyclooctan an; in meiner oben erwähnten Abhandlung bin ich zu dem Resultat gekommen, daß diese Ansicht zu verwerfen ist, und daß wir in dem Umbellulon ein dem Tanaceton nahe verwandtes Molekül vor uns haben. Unter mehreren Beweisen für diese Ansicht sah ich als wichtigsten an, daß es mir gelang, das Umbellulon abzubauen zur Homotanaceton-dicarbonsäure. Hieraus war

¹⁾ Ann. d. Chem. **256**, 73 [1890].

²⁾ Diese Berichte **40**, 5017 [1907].