

und Hämin der Einwirkung von Jodwasserstoff unter Druck auszusetzen, wiederholen und später ausführlicher darüber berichten. Sehr auffällig ist es, daß dieses Pyrrolin nicht identisch ist mit dem Pyrrolin, welches der eine¹⁾ von uns und S. Merzbacher durch Aufspaltung von Hämatopyrrolidinsäure mittels Alkali beobachtet haben.

686. Fr. Fichter und Hans Obladen:

Über α -Äthyl-pentensäuren und über Xeronsäureanhydrid.

(Eingegangen am 25. November 1909.)

Zum ausführlichen Studium der von Fichter und Pfister²⁾ entdeckten und von Fichter und Müller³⁾ weiter untersuchten Gesetzmäßigkeiten über das Verhältnis der Dissoziationskonstanten α , β - und β , γ -ungesättigter Säuren war es notwendig, eine Reihe von neuen einbasischen Fettsäuren darzustellen. Dem von Fichter und Rudin⁴⁾ untersuchten Isomerenpaar α -Methyl- β , γ -pentensäure und α -Methyl- α , β -pentensäure stellt sich das von uns studierte Paar α -Äthyl- β , γ -pentensäure und α -Äthyl- α , β -pentensäure an die Seite.

Durch Reduktion des von J. Wislicenus und F. Clowes⁵⁾ beschriebenen Äthyl-acetbernsteinsäureesters (I.) entsteht die α -Äthyl- γ -methyl-paraconsäure (II.), die zwar unter vermindertem Druck unzersetzt destilliert werden kann, aber bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Druck neben einander α -Äthyl- β , γ -pentensäure (III.) und viel Xeronsäureanhydrid (V.) liefert. Die α -Äthyl- β , γ -pentensäure läßt sich nach der bekannten Fittigschen Reaktion⁶⁾ durch Kochen mit Natronlauge umlagern in die α -Äthyl- α , β -pentensäure (IV.), deren Dissoziationskonstante durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelt und, wie in allen anderen Fällen niedriger als die der isomeren Säure III. gefunden wurde.

Das bis dahin nur schwer zugängliche Xeronsäureanhydrid⁷⁾ haben wir der Einwirkung kochender Natronlauge unterworfen und dabei eine wohl krystallisierte Säure von der Zusammensetzung $C_8H_{12}O_4$ und dem Schmp. 136° erhalten, die wir als α -Äthyl- γ -

¹⁾ Diese Berichte **42**, 3253 [1909].

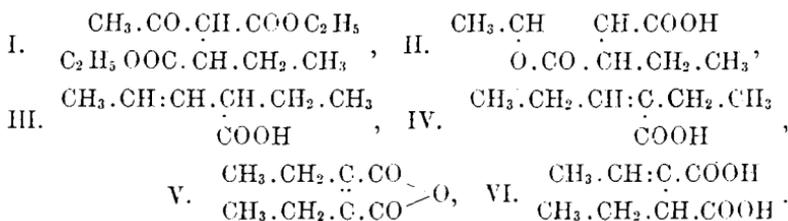
²⁾ Ann. d. Chem. **334**, 201 [1904]. ³⁾ Ann. d. Chem. **348**, 256 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte **37**, 1615 [1904]. ⁵⁾ Diese Berichte **8**, 1208 [1875].

⁶⁾ Ann. d. Chem. **283**, 47 [1894].

⁷⁾ Fittig, Ann. d. Chem. **188**, 59 [1877]; Otto, Ann. d. Chem. **239**, 277 [1887].

methyl-itaconsäure VI (2-Hexen-3.4-dimethylsäure) ansehen, weil sie durch Behandeln mit Acetylchlorid ein eigenes Anhydrid liefert und daraus durch Kochen mit Wasser wieder zurückgebildet wird und somit nicht die Diäthylfumarsäure sein kann. Die Umlagerung der Xeronsäure verläuft nicht genau analog der entsprechenden Reaktion der Pyrocinchonsäure, aus der Fittig und Kettner neben einander β -Methylitaconsäure und Dimethylfumarsäure erhielten¹⁾.



α -Äthyl- γ -methyl-paraconsäure.

Je 100 g α -Äthyl-acetbernsteinsäureester vom Sdp. 150—158° bei 12 mm werden im doppelten Volumen Alkohol gelöst und nach Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung unter Abkühlung mit vierprozentigem Natriumamalgam reduziert, wobei mechanisch gerührt und die stark alkalische Reaktion durch zeitweiligen Zusatz von Salzsäure abgestumpft wird. Nach vollendeter Reduktion wird der Alkohol auf dem Wasserbad vertrieben und die nach kräftigem Ansäuern krystallinisch ausfallende α -Äthyl- γ -methylparaconsäure mit Äther ausgezogen. Die in guter Ausbeute entstehende Säure wird durch Destillation im Vakuum gereinigt; sie siedet unter 12 mm Druck bei 192—196°. Sie krystallisiert aus Äther auf Zusatz von Petroläther in kleinen, verwachsenen Nadelchen vom Schmp. 111°.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 55.81, H 6.97.

Gef. » 55.82, » 6.93.

Titration: 0.1549 g brauchten in der Kälte 9.03 ccm statt 9.00 ccm und in der Hitze 18.07 ccm statt 18.00 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

Je 60 g der α -Äthyl- γ -methylparaconsäure werden bei gewöhnlichem Druck im Verlauf von etwa drei Stunden vorsichtig destilliert, und das übergehende ölige Gemisch der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dadurch wird die zu etwa 10% unverändert übergegangene α -Äthyl- γ -methylparaconsäure von den beiden ungesättigten

¹⁾ Ann. d. Chem. **304**, 156 [1899]. Die Stellungsbezeichnung durch griechische Buchstaben ist in unserer Abhandlung so gewählt, daß sie in den zweibasischen und den entsprechenden einbasischen Säuren gleichbleibt. Fittig und Kettner verwenden eine andere Zählung.

flüchtigen Säuren geschieden. Die Trennung der letzteren erfolgt auf Grund der sehr verschiedenen Löslichkeit ihrer Salze, indem das bei der Destillation mit Wasserdampf erhaltene Gemisch von Öltropfen und sauer reagierendem Wasser mit Bariumcarbonat neutralisiert wurde. Ein Teil des Bariumxeronats scheidet sich dabei direkt aus, ein weiterer Teil fällt beim Erwärmen der klaren Salzlösung in Form feiner, rechteckiger, silberglänzender Blättchen aus, und der letzte Rest bleibt bei der Behandlung des sirupösen Rückstandes der eingedampften Lösung mit Alkohol zurück.

α -Äthyl- β,γ -pentensäure.

Die aus dem sehr leicht löslichen, als gummiartige Masse erhaltene Bariumsalz isolierte, ölige Säure siedet unter 12 mm Druck bei 116°.

$C_7H_{12}O_2$. Ber. C 65.63, H 9.38.

Gef. » 65.50, » 9.62.

Titration: 0.3048 g brauchten 23.70 ccm statt 23.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

Dissoziationskonstante bei 25°.

$\nu =$	32	64	128	256	512	1024
$A =$	12.58	17.53	24.32	33.15	44.90	61.40
$K =$	0.00362		359	349	340	316
			K (Mittel) = 0.00339.			

α -Äthyl- α,β -pentensäure.

Man kocht α -Äthyl- β,γ -pentensäure mit 20-prozentiger Natronlauge in 20-fachem Überschuß in einem Kupferkolben 24 Stunden lang, unterwirft das erhaltene Säuregemisch der Destillation mit Wasserdampf und behandelt die flüchtigen Säuren mit 62-prozentiger Schwefelsäure¹⁾. Dabei geht unverändert gebliebene α -Äthyl- β,γ -pentensäure in das von Fittig und Young²⁾ beschriebene α -Äthylvalerolacton vom Sdp. 219.5° über, während die neue α -Äthyl- α,β -pentensäure nicht angegriffen wird. Die Säure siedet unter 12 mm Druck bei 120°; entgegen unseren Erwartungen liegt ihr Schmelzpunkt unter 0°, und nur durch Abkühlen mit Kohlendioxyd-Schnee kann sie zum Erstarren gebracht werden.

$C_7H_{12}O_2$. Ber. C 65.63, H 9.38.

Gef. » 65.84, » 9.68.

¹⁾ Fittig schreibt ein Gemisch aus gleichen Raunteilen konzentrierter Schwefelsäure und Wasser vor, was bei Annahme 96-prozentiger Säure einem Gehalt von 62.2% Schwefelsäure entspricht.

²⁾ Ann. d. Chem. **216**, 41 [1833].

Titration: 0.2006 g brauchten 15.55 cem statt 15.67 cem $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

Dissoziationskonstante bei 25°¹⁾.

$\nu =$	64	128	256	512	1024	
$\lambda =$	13.98	19.19	26.29	35.78	48.08	
$K =$	0.00224		214	206	196	183
K (Mittel) = 0.00205.						

α -Äthyl- α,β -pentensaures Barium

krystallisiert beim langsamen Einengen seiner wäßrigen Lösung in kleinen Nadeln, im Gegensatz zum viel leichter löslichen Salz der isomeren Säure.

$(C_7H_{11}O_2)_2Ba + H_2O$. Ber. H_2O 4.60. Gef. H_2O 4.49.

$(C_7H_{11}O_2)_2Ba$ (bei 125° getrocknet). Ber. Ba 35.09. Gef. Ba 34.92.

α -Äthyl- γ -methyl-itaconsäure.

30 g Xeronsäureanhydrid werden mit 20 Äquivalenten Natriumhydroxyd in 20-prozentiger Lösung 24 Stunden lang in einer Kupferflasche am Rückflußkühler gekocht und das wieder in Freiheit gesetzte Säuregemisch der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei die Hälfte des Xeronsäureanhydrids unverändert zurückgewonnen wird, während aus der rückständigen Lösung die α -Äthyl- γ -methyl-itaconsäure in feinen Kryställchen vom Schmp. 136° herauskommt.

$C_8H_{12}O_4$. Ber. C 55.81, H 6.98.

Gef. » 55.91, » 7.22.

α -Äthyl- γ -methyl-itaconsäureanhydrid.

α -Äthyl- γ -methylitaconsäure wird mit Acetylchlorid eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht und dann zur Entfernung der flüchtigen Bestandteile in den Vakuumexsiccator über Kali gestellt. Der Rückstand ist ein farbloses Öl, das unter 12 mm Druck bei 142–144° siedet.

$C_8H_{10}O_3$. Ber. C 62.34, H 6.49.

Gef. » 62.20, » 6.36.

Beim Erhitzen mit Wasser am Rückflußkühler bildet sich α -Äthyl- γ -methylitaconsäure vom Schmp. 136° zurück.

Xeronsäure-*p*-tolil

bildet sich leicht in Form langer, flacher Nadeln durch Kochen von Xeronsäureanhydrid und *p*-Toluidin in viel Wasser am Rückflußkühler und krystallisiert aus Petroläther in Nadeln vom Schmp. 107°.

¹⁾ Die Säure ist im Unterschied von der α -Äthyl- β,γ -pentensäure in Wasser so schwer löslich, daß die Verdünnung $\frac{1}{32}$ n. nicht hergestellt werden kann.

Das isomere α -Äthyl- γ -methyl-itaconsäure-*p*-tolil entsteht aus dem zugehörigen Anhydrid beim direkten Kochen mit *p*-Toluidin, läßt sich unter 12 mm Druck bei 220° destillieren und krystallisiert aus Petroläther in kleinen Nadelbüscheln vom Schmp. 88°.

C₁₅H₁₇O₂N. Ber. C 74.07, H 7.00, N 5.76.

Xeronsäure-*p*-tolil. Gef. » 74.28, » 7.25, » 5.95.

α -Äthyl- γ -methyl-itaconsäure-*p*-tolil. » » — » — » 6.01.

Basel, November 1909. Universitätslaboratorium I.

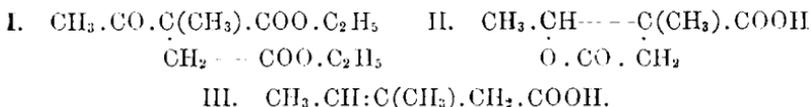
687. Fr. Fichter und Erwin Gisiger:

Über β -Methyl-pentensäuren.

(Eingegangen am 25. November 1909.)

Wie in der vorhergehenden Abhandlung handelte es sich auch bei unserer Untersuchung um die Darstellung eines Paares strukturisomerer ungesättigter Fettsäuren, und zwar der β -Methyl- β , γ -pentensäure und der β -Methyl- α , β -pentensäure.

Die erste dieser Säuren wurde auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt, indem α -Methyl-acetbernsteinsäureester (I.)¹⁾ durch Reduktion in β , γ -Dimethyl-paraconsäure (II.) übergeführt wurde, aus der bei langsamer Destillation β -Methyl- β , γ -pentensäure (III.) entsteht.



Beim Versuche, die β -Methyl- β , γ -pentensäure nach dem Fittigschen Verfahren in β -Methyl- α , β -pentensäure umzulageren, stießen wir auf ein unerwartetes, in der nachfolgenden Abhandlung näher zu erörterndes Hindernis: wir konnten die isomeren Säuren nicht durch Kochen mit 62-prozentiger Schwefelsäure trennen.

Darum wurde die von Bentley²⁾ beschriebene β , β -Methyl-äthyl-propionsäure (IV.) in den α -Brom-methyl-äthyl-propionsäureester (V.) übergeführt, der bei der Behandlung mit Chinolin nach der Methode von Crossley und Le Sueur³⁾ bzw. Rupe, Ronus und Lotz⁴⁾ Bromwasserstoff abspaltet und den Ester der β -Methyl-

¹⁾ Bischoff, Ann. d. Chem. **206**, 329 [1881].

²⁾ Journ. Chem. Soc. **67**, 264 [1895].

³⁾ Journ. Chem. Soc. **75**, 161 [1899]; **77**, 83 [1900].

⁴⁾ Diese Berichte **35**, 4265 [1902].