

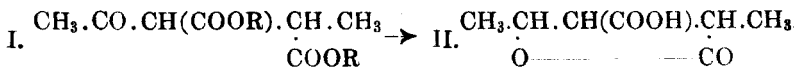
## 248. Fr. Fichter und Ernst Rudin:

Ueber  $\alpha$ -Methyl- $\beta,\gamma$ -pentensäure.

(Eingegangen am 15. April 1904.)

In Folge der Auffindung einer an anderer Stelle zu erläuternden Regel über die Affinitätsconstanten ungesättigter Säuren<sup>1)</sup> war es nothwendig, eine grössere Anzahl von Paaren structurisomerer  $\alpha,\beta$ - und  $\beta,\gamma$ -ungesättigter Säuren zu untersuchen, und zwar liessen unsere bisherigen Beobachtungen darauf schliessen, dass speciell in der Reihe der alkylirten Pentensäuren das für unsere Messungen geeignete Material zu finden sei. Wir haben es deshalb unternommen, die  $\alpha$ -Methyl- $\beta,\gamma$ -pentensäure darzustellen auf dem Weg über die  $\alpha,\gamma$ -Dimethylparaconsäure.

Der von Conrad<sup>2)</sup> zuerst dargestellte Acetobrenzweinsäure-ester (I.), dessen Siedepunkt wir bei 14 mm Druck zu 145–147° bestimmten, wird durch Natriumamalgam in wässrig-alkoholischer Lösung sehr glatt reducirt, sodass nach dem Eintragen des Doppelten der berechneten Amalgammenge keine Eisenchloridreaction mehr zu entdecken ist: sorgt man namentlich am Anfang für genügende Kühlung und langsames Zugeben des Amalgams, so kann eine Spaltung des Ketonesters fast völlig vermieden werden. Man dampft zur Vertreibung des Alkohols und zur Beendigung der Verseifung die Reductionsflüssigkeit stark ein und erhält dann beim Ansäuern und Extrahiren mit Aether die  $\alpha,\gamma$ -Dimethylparaconsäure (II.), die in einem



Destillirkolben mit Anschütz'scher Vorlage im Vacuum fractionirt wird und schliesslich glatt bei 195° (14 mm Druck) siedet. Man gewinnt sie so in einer Menge von 70 pCt. der theoretischen und in reinem Zustand. Sie erstarrt in der Vorlage vollständig und bildet, aus Wasser krystallisirt, verwachsene, feine Nadeln, während sie aus absolutem Aether in grossen, durchsichtigen Prismen anschiesst. Sie schmilzt bei 131°.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Ber. C 53.16, H 6.33.  
Gef. » 53.25, 53.05, » 6.32, 6.29.

Titration: 0.1563 g brauchten in der Kälte 9.9 statt 9.9 ccm, in der Hitze 19.7 statt 19.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

<sup>1)</sup> Vergl. Verh. d. Naturf. Ges. in Basel, 16, 274 [1903].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 188, 226 [1877].

Die Säure ist in Alkohol und Chloroform sehr leicht, in Wasser und absolutem Aether etwas schwerer, in Benzol sehr schwer und in Petroläther garnicht löslich.

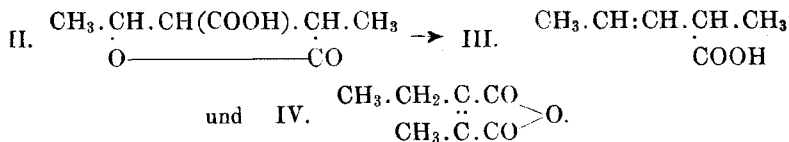
$\alpha, \gamma$ -Dimethyl-paraconsaures Silber krystallisirt aus der heissen, wässrigen Lösung beim Erkalten in feinen, zu kugeligen Gebilden vereinigten Nadelchen.

$C_7H_9O_4Ag$ . Ber. C 31.70, H 3.40, Ag 40.75.  
Gef. » 31.67, » 3.47, » 40.85.

Durch Kochen der Säure mit absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure resultirt der  $\alpha, \gamma$ -Dimethyl-paraconsäureester als farblose Flüssigkeit vom Sdp.  $142^\circ$  unter 14 mm Druck und vom spec. Gewicht 1.101 bei  $15^\circ$ .

$C_9H_{14}O_4$ . Ber. C 58.07, H 7.52.  
Gef. » 58.15, » 7.55.

Zur Darstellung der  $\alpha$ -Methyl- $\beta, \gamma$ -pentensäure (III.) wird die  $\alpha, \gamma$ -Dimethylparaconsäure, die ja im Vacuum unzersetzt übergeht, bei gewöhnlichem Druck einer langsamen Destillation unterzogen und das gelb gefärbte ölige Product im Wasserdampfstrom behandelt. Dabei trennt es sich in einen nicht flüchtigen Antheil, der sich als unveränderte  $\alpha, \gamma$ -Dimethylparaconsäure erwies (etwa 40 pCt. der angewandten Säure) und ohne weiteres für neue Operationen verwendet werden kann, und einen flüchtigen Antheil, der die gesuchte  $\alpha$ -Methyl- $\beta, \gamma$ -pentensäure und die von Fittig und Parker<sup>1)</sup> beschriebene Aethyl-methyl-maleinsäure resp. deren Anhydrid IV enthält.



Die Trennung der beiden Säuren erfolgt leicht auf Grund der sehr verschiedenen Löslichkeit der Baryumsalze: das äthyl-methyl-maleinsäure Baryum scheidet sich durch blosses Erhitzen der kaltgesättigten Lösung in kleinen, rechteckigen, silberglänzenden Blättern fast vollständig ab und die letzten Antheile können in Folge ihrer Unlöslichkeit in absolutem Alkohol entfernt werden, während das  $\alpha$ -methyl- $\beta, \gamma$ -pentensäure Baryum in Lösung bleibt.

Aus dem syrupösen, leicht löslichen Baryumsalz wird die  $\alpha$ -Methyl- $\beta, \gamma$ -pentensäure freigemacht und als farblose Flüssigkeit vom Sdp.  $198-199^\circ$  (740 mm) erhalten: ihr spec. Gewicht beträgt 0.966 bei  $15^\circ$

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 267, 214 [1892].

und ihre Molekular-Refraction berechnet sich mit Hülfe des zu  $n_D = 1.44020$  bestimmten Brechungsexponenten ( $15^\circ$ ) auf  $M = 31.10$  statt ber. 31.03.

$C_6H_{10}O_2$ . Ber. C 63.16, H 8.77.

Gef. » 63.02, » 8.81.

Titration: 0.1950 g brauchten 16.9 statt 17.1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

$\alpha$ -Methyl- $\beta, \gamma$ -pentensaures Calcium ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich in feinen, verfilzten Nadeln aus.

$(C_6H_9O_2)_2Ca \cdot 3H_2O$ . Ber.  $H_2O$  16.87. Gef.  $H_2O$  16.48.

$(C_6H_9O_2)_2Ca$ . Ber. Ca 15.04. Gef. Ca 15.18.

Beim Kochen mit Natronlauge lagert sich die  $\alpha$ -Methyl- $\beta, \gamma$ -pentensäure nach der von Fittig<sup>1)</sup> so eingehend studirten Reaction um in die von Lieben und Zeisel dargestellte, bei  $24-25^\circ$  schmelzende  $\alpha$ -Methyl- $\alpha, \beta$ -pentensäure oder Methyl-äthyl-acrylsäure<sup>2)</sup>.

Die Ausbeute an reiner  $\alpha$ -Methyl- $\beta, \gamma$ -pentensäure beträgt 16 pCt. vom Gewicht der angewandten  $\alpha, \gamma$ -Dimethylparaconsäure, wobei ein erheblicher Theil der Letzteren zurückgewonnen wird und von neuem destillirt werden kann. Wir haben die Darstellung mehrfach in grossem Maassstabe wiederholt (wobei die Ausbeuten noch besser werden) und können sie als eine der bequemsten Methoden zur Gewinnung einer  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Säure empfehlen.

Die als Nebenproduct erhaltene Aethyl-methyl-maleinsäure haben wir durch ihr Anil näher zu charakterisiren versucht: dasselbe entsteht durch Erhitzen des Anhydrids mit Anilin in wässriger Lösung und bildet ein bei  $184^\circ$  unter 14 mm Druck siedendes, schwach gelblich gefärbtes Liquidum von dicklicher Beschaffenheit.

$C_{13}H_{13}O_2N$ . Ber. C 72.56, H 6.05, N 6.51.

Gef. » 72.69, » 6.10, » 6.55.

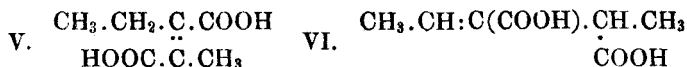
Ferner haben wir die Aethyl-methyl-maleinsäure, in Anlehnung an die interessanten Versuche von Fittig und Kettner<sup>3)</sup>, durch Kochen mit 20-procentiger Natronlauge umgelagert. Wir erhielten dabei zwei isomere, schwierig zu trennende Säuren, deren eine bei  $202^\circ$  unter geringer Zersetzung schmolz, während die andere bei  $148-150^\circ$  sich zersetzte: beide geben Erdalkalisalze, die in heissem Wasser schwer löslich sind, und beide Säuren lassen sich aus Wasser umkrystallisiren. Wenn man die eben geschilderten Haupteigenschaften der beiden Isomeren mit denjenigen der Dimethylfumarsäure und der sogenannten  $\beta$ -Methylitaconsäure vergleicht, so wird man sie folgendermaassen gruppiren: die Säure vom Schmp.  $202^\circ$  wird man auffassen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 283, 47 [1894].

<sup>2)</sup> Wiener Monatsh. 4, 70; diese Berichte 16, 788 [1883].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 304, 156 [1899].

als Aethyl-methyl-fumarsäure (V.), und die Säure vom Zersetzungspunkt 148—150° als  $\alpha, \gamma$ -Dimethyl-itaconsäure (VI.).



Die nach diesen Ueberlegungen als Aethyl-methyl-fumarsäure betrachtete Säure entsteht aber noch nach einer anderen Reaction. Wird der  $\alpha, \gamma$ -Dimethylparaconsäureester mit einem Mol.-Gew. Natriumäthylat in absolut-alkoholischer Lösung 5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und dann mit überschüssiger, wässriger Natronlauge eingedampft<sup>1)</sup>, so resultirt zu fast 60 pCt. der angewandten Paraconsäure eben die isomere Säure vom Schmp. 202°, der auf Grund dieser Bildungsweise nach allen bisher bekannt gewordenen Analogien nun gerade die Formel VI einer  $\alpha, \gamma$ -Dimethylitaconsäure zuertheilt werden sollte. Die Entscheidung muss weiteren Versuchen überlassen bleiben; wir beschränken uns hier auf die Mittheilung des Thatsächlichen.

Aethyl-methyl-fumarsäure (?) krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, körnigen Krystallen vom Schmp. 202°.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Ber. C 53.16, H 6.33.

Gef. » 53.25, » 6.47.

Titration: 0.2025 g brauchten 25.5 statt 25.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

Die Säure ist sozusagen unlöslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser und in Aether.

Baryumsalz: Scheidet sich beim Erwärmen der kaltgesättigten Lösung reichlich in Form verwachsener, weisser Nadeln aus.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  5.79. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  5.76.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{Ba}$ . Ber. Ba 46.76. Gef. Ba 46.54.

Calciumsalz: Fällt ebenfalls beim Erwärmen der kaltgesättigten Lösung in Form sehr feiner, zu Flocken verwachsener Nadelchen aus.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  8.41. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  8.55.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{Ca}$ . Ber. Ca 20.41. Gef. Ca 20.32.

Die beim Kochen der Aethyl-methyl-maleinsäure mit Natronlauge neben der Aethyl-methyl-fumarsäure (?) entstehende  $\alpha, \gamma$ -Dimethyl-itaconsäure (?) bildet ein in heissem Wasser noch schwerer lösliches Baryumsalz, das sich deshalb zuerst abscheidet. Die freie Säure ist in Wasser etwas leichter löslich als die Isomere. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurde sie in Form strahliger Aggregate aus un-

<sup>1)</sup> Vergl. Roser. Ann. d. Chem. 220, 254 [1883] und Fittig, Ann. d. Chem. 256, 50 [1890].

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.)

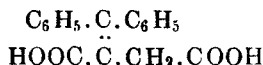
(Eingegangen am 6. April 1904.)

Bei der Einwirkung von Acetophenon auf Bernsteinsäureester entstehen drei isomere Säuren<sup>1)</sup>, deren Constitution durch eingehende Untersuchungen bestimmt worden ist.

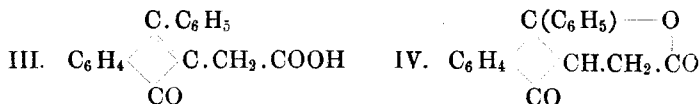
Zwei von ihnen, die  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -phenyl-itaconsäure (Schmp. 171°) und die  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -phenyl-isoitaconsäure (Schmp. 183°) sind structuridentisch. Ihre Verschiedenheit kennzeichnete ich durch die Raumformeln I und II<sup>2)</sup>, ohne allerdings bisher angeben zu können, welche von beiden der einen oder der anderen Säure zukäme:



Erst nachdem ich gezeigt habe, dass die Diphenyl-itaconsäure<sup>3)</sup>,



durch concentrirte Schwefelsäure glatt in zwei Indonderivate<sup>4)</sup>, die  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -indonessigsäure (III) und das  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -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 »indonisirt« werden würde,

<sup>1)</sup> Stobbe, Ann. d. Chem. 308, 69 [1899].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 308, 74 [1899].

<sup>3)</sup> loc. cit. 308, 94 [1899].

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