

# JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

---

305. Band.

---

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität  
Strassburg.

---

Ueber Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren;

von *Rudolph Fittig*.

[Vierte Abhandlung.]

(Fortsetzung von Band 304, Seite 339.)

---

## XII. Ueber die Hexylitaconsäure;

von *Emil Stuber*.

---

Die in der vorigen Abhandlung beschriebenen Versuche zeigen, dass die Hexylitaconsäure beim Kochen mit Natronlauge eine neue, der Klasse der Aticonsäuren angehörende Säure mit besonders ergiebiger Ausbeute giebt. Es ist aber Hoeffken nicht gelungen, die Säure in vollkommen reinem Zustande zu erhalten, da ihre Trennung von den letzten Beimengungen an Hexylitaconsäure sehr schwierig ist.

Um die Hexylitaconsäure rein und in der zu genauerem Studium erforderlichen Menge zu erhalten, kam es zunächst darauf an, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen die Umlagerung der Hexylitaconsäure am vollständigsten erfolgt.

Hoeffken hatte gefunden, dass mit der Concentration der Natronlauge und der Dauer der Siedezeit auch die Menge der neuen Säure zunimmt. Diese Resultate konnten nur be-

## 2 Fittig, Umlagerung zweibasischer ungesättigter Säuren.

stätigt werden. Nach den bei einer ganzen Reihe sorgfältig durchgeführter Versuche gemachten Erfahrungen lohnt es sich indess nicht, länger als zehn Stunden und mit einer mehr als 20procentigen Natronlauge zu kochen, da sowohl durch verlängerte Siedezeit, als auch durch zu starke Concentration sich als Nebenproduct ein unkrystallisirbares, gelbes Oel bildet, welches die Reinigung der Hexylitaconsäure ganz bedeutend erschwert.

Bei zehnstündigem Kochen mit 20procentiger Natronlauge wurden im Durchschnitt (Mittel aus zehn Versuchen) 75,64 pC. reiner Hexylitaconsäure zurückerhalten, während die Menge der noch mit Hexylitaconsäure verunreinigten Aticonsäure 23,17 pC. der angewandten Säuremenge betrug. Die unvermeidlichen Verluste beliefen sich demnach auf ungefähr 1,2 pC.

Das Filtrat von der Hexylitaconsäure wurde anfangs auf dem Wasserbade eingengt, da zu erwarten war, dass die in Wasser löslichere Aticonsäure sich beim Erkalten in fester Form ausscheiden würde. Dabei färbte sich aber die Flüssigkeit unter theilweiser Zersetzung der gelösten Säure stets bräunlich. Um die dadurch entstehenden Verluste zu vermeiden, wurde später das Filtrat von der Hexylitaconsäure immer mit Aether ausgezogen. Der trockne Rückstand bildete eine nur leicht gelblich gefärbte Masse, die beim Zerreiben ein helles Pulver vom Schmelzp. 65—70° lieferte. Bei der Trennung der beiden in diesem Gemenge enthaltenen Säuren stiessen wir auf grosse Schwierigkeiten, obwohl bei der Verschiedenheit ihrer Löslichkeitsverhältnisse in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln das Gegentheil zu erwarten war. Die reine Hexylitaconsäure ist in Aether, Alkohol, Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff u. s. w. viel leichter löslich als ihr Isomeres; sind aber beide Säuren zugegen, so werden ihre Löslichkeitsverhältnisse vollständig verschoben. So ist z. B. die Hexylitaconsäure für sich in Schwefelkohlenstoff nahezu ganz unlöslich, die Aticonsäure darin aber verhältnissmässig leicht löslich. Das obige Gemenge beider Säuren löst sich nicht allein leicht und vollständig darin auf,

sondern es krystallisirt aus der Lösung sogar zuerst die Hexylaticonsäure aus, während die Hexylitaconsäure in der Mutterlauge bleibt.

Dies Verhalten wurde zur Trennung der beiden Säuren benutzt. Das im Vacuum entstandene staubfein zerriebene Gemenge wurde in möglichst reinem Schwefelkohlenstoff gelöst und, vor Feuchtigkeit geschützt, der Winterkälte ausgesetzt. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich an der Oberfläche kleine, warzenähnliche Aggregate ab, die allmählich die ganze Flüssigkeit erfüllten. Ihr Schmelzpunkt lag bei  $69-74^{\circ}$ ; nach öfterem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff wurden rein weisse Krusten vom Schmelzp.  $74-76^{\circ}$  erhalten. Bei fortgesetztem Umkrystallisiren aus Aether oder Benzol stieg der Schmelzpunkt noch etwas. Aus reinem Aether krystallisirt die neue Säure in sehr harten, durchsichtigen Warzen, aus Benzol in rein weissen, äusserst kleinen Nadeln, die unter dem Mikroskope das Aussehen von mehr oder weniger langen, flachen und dünnen Lamellen haben. Ein Zusatz von Ligroin zur Beschleunigung der Krystallisation ist nicht rathsam, da dadurch zugleich färbende Substanzen mit gefällt werden.

Die vollkommen reine Säure wurde nochmals analysirt<sup>1)</sup>.

I. 0,231 g gaben 0,5168 CO<sub>2</sub> und 0,1746 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2945 g „ 0,6678 CO<sub>2</sub> „ 0,2271 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	61,68	61,22	61,83
H	8,41	8,40	8,56

Die ganz reine Hexylaticonsäure schmilzt bei  $78-78,5^{\circ}$ .<sup>2)</sup>

In unreinem Zustande ist sie in kaltem Wasser leicht lös-

<sup>1)</sup> Die Analysen der in dieser und der vorigen Abhandlung beschriebenen Körper ergaben, wenn die Verbrennung in gewöhnlicher Weise mit Kupferoxyd in Drahtform ausgeführt wurde, den Kohlenstoffgehalt häufig zu niedrig. Es wurde deshalb entweder die Substanz mit feinem Kupferoxyd gemischt oder mit chromsaurem Blei verbrannt.

<sup>2)</sup> In der vorläufigen Mittheilung (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**,

#### 4 Fittig, Umlagerung zweibasischer ungesättigter Säuren.

lich, rein hingegen erfordert ein Theil Säure 616 Theile Wasser von 17° zur Lösung, während ein Theil Hexylitaconsäure sich erst in 2242 Theilen Wasser löst. In reinem Aether ist die Hexylitaconsäure ganz ungemein leicht löslich — 1 Theil Säure erfordert bei 18° zur Lösung nur 0,74 Theile Aether —, sehr viel leichter als die Hexylitaconsäure, die auf 1 Theil Säure 7,57 Theile Aether erfordert.

Die wässrige Lösung der Hexylitaconsäure hat ebenso, wie die der Hexylitaconsäure die Eigenthümlichkeit, beim Schütteln oder Erwärmen stark zu schäumen; vollkommen kalt in den Vacuumexsiccator gestellt, kann sie, namentlich wenn bereits Krystalle vorhanden sind, leicht verspritzen. Zusatz von Salzsäure zu der wässrigen Säurelösung ruft eine milchige Trübung hervor.

*Hexylitaconsaures Baryum*,  $C_{11}H_{16}O_4Ba + \frac{1}{2}H_2O$ . Die zum Sieden erhitzte, mit Ammoniak genau neutralisirte Lösung der Säure schied bei Zusatz von Chlorbaryumlösung das hexylitaconsaure Baryum sofort als weissen, voluminösen, beim Umrühren sich zusammenballenden Niederschlag aus.

0,2 g des an der Luft getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 125° 0,005  $H_2O$  und gaben 0,13  $BaSO_4$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{16}O_4Ba$	
Ba	39,25	39,21
$\frac{1}{2}H_2O$	2,52	2,50

*Hexylitaconsaures Calcium*,  $C_{11}H_{16}O_4Ca + \frac{1}{2}H_2O$ , wurde wie das Baryumsalz dargestellt; es ist in kaltem wie in heissem Wasser gleich schwer löslich.

I. 0,1847 g lufttrocknen Salzes verloren bis 125° 0,0069  $H_2O$  und gaben 0,0964  $CaSO_4$ .

II. 0,1658 g des bei 125° getrockneten Salzes gaben 0,0901  $CaSO_4$ .

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{11}H_{16}O_4Ca$	I.	II.
Ca	15,87	15,69	15,99
$\frac{1}{2}H_2O$	3,46	3,68	—

---

2083) ist der Schmelzpunkt in Folge eines Schreibfehlers unrichtig bei 110° angegeben.

*Hexylaticonsäures Silber*,  $C_{11}H_{16}O_4Ag_2$ , wurde durch genaue Neutralisation der in wenig Wasser suspendirten Säure mit Ammoniak und Fällen mit Silbernitratlösung dargestellt. Es fiel als weisser, voluminöser, in der Wärme sich leicht zusammenballender Niederschlag aus, der heiss ausgewaschen wurde. Es scheint in heissem Wasser etwas löslicher zu sein als in kaltem. Am Lichte färbt sich das Salz rasch violettbraun und zwar in trockenem Zustande schneller als in feuchtem.

I. 0,2443 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,275  $CO_2$ , 0,0808  $H_2O$  und 0,1235 Ag.

II. 0,2809 g gaben 0,3187  $CO_2$ , 0,0926  $H_2O$  und 0,1413 Ag.

	Berechnet für $C_{11}H_{16}O_4Ag_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	30,84	30,69	30,94
H	3,73	3,68	3,66
Ag	50,46	50,55	50,30

*Bromhexylisoparaconsäure*,  $C_{11}H_{17}BrO_4$ .

Mehrere Versuche, die Hexylaticonsäure in Chloroformlösung mit wenig Brom im directen Sonnenlichte in Hexylitaconsäure zurückzuverwandeln, waren erfolglos, die Farbe des Broms verschwand immer sofort und es schied sich nichts ab.

Es wurde deshalb im zerstreuten Tageslichte unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln die berechnete Menge (ein Molekül) Brom in Chloroformlösung langsam in die Lösung der Säure in Chloroform geträpfelt, wobei jedesmal rasch Entfärbung eintrat. Nach kurzer Zeit trübte sich die wasserhelle Lösung, es entstand ein verhältnissmässig geringer flockiger, weisser Niederschlag. Bei den ersten Versuchen wurde darauf nicht Rücksicht genommen, sondern das Ganze im Vacuum verdunstet. Dabei und namentlich beim Trocknen des Rückstandes entwich viel Bromwasserstoff und es hinterblieb eine schwach gelblich gefärbte Masse, deren Gewicht geringer als das für Hexylaticonsäuredibromid berechnete war und auf die Bildung einer einfach gebromten Säure schliessen liess.

## 6 Fittig, Umlagerung zweibasischer ungesättigter Säuren.

Die trockne Masse wurde aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Es bildeten sich durchsichtige, stark seideglänzende, 0,5 cm lange Nadeln, die bei 134—135° unter stürmischer Zersetzung und Gasentwicklung schmolzen. In Aether, absolutem Alkohol und Chloroform ist die Säure sehr leicht, in Benzol und Schwefelkohlenstoff in der Wärme leicht, in der Kälte weniger löslich; vollständig unlöslich scheint sie in Ligroin zu sein. Am schönsten wurde die Säure aus Aceton, worin sie ausserordentlich leicht löslich ist, erhalten. Sie krystallisirt daraus in mehr als centimeterlangen, farblosen, durchsichtigen, sehr dünnen Nadeln vom Schmelzp. 135—136°.

In kaltem Wasser ist die Säure so gut wie unlöslich. Wird sie aber sehr vorsichtig mit Wasser auf 70—80° erwärmt, so löst sie sich theilweise auf und aus der vom ungelösten Theile schnell abfiltrirten Lösung scheiden sich, namentlich bei langsamem Erkalten, schöne, weisse, äusserst dünne Nadeln vom Schmelzp. 145—146° aus.

Die Analyse und die weitere Untersuchung der Verbindung zeigte, dass sie den aus der Dimethyl- und Hexylaticonsäure in der gleichen Weise gebildeten gebromten Säuren entspricht und das Bromsubstitutionsproduct einer mit der Hexylparaconsäure isomeren Lactonsäure ist. Wir nennen sie deshalb *Bromhexylisoparaconsäure*.

I. 0,2132 g der aus Aceton krystallisirten, bei 135—136° schmelzenden Säure gaben 0,1356 AgBr.

II. 0,1612 g der aus Wasser krystallisirten, bei 145—146° schmelzenden Säure gaben 0,1030 AgBr.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{11}H_{17}BrO_4$		I.	II.
Br	27,30	27,18	27,19

Trotz des auffälligen Schmelzpunktsunterschiedes von 10° der auf verschiedene Weise erhaltenen Krystalle ist die Zusammensetzung die gleiche. Die Verschiedenheit ist vielleicht dadurch zu erklären, dass beim Umkrystallisiren aus Wasser Spuren von Verunreinigungen, die durch die indifferenten

Lösungsmittel nur äusserst schwierig entfernt werden können, durch Wasser leicht eliminirt werden. Für diese Auffassung spricht wenigstens die Thatsache, dass die Verbindung vom Schmelzp. 145—146°, nochmals aus Aceton umkrystallisirt, den hohen Schmelzpunkt beibehält.

Versuche, die Basicität der gebromten Säure durch Titration in alkoholischer oder Aceton-Lösung mit  $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge zu bestimmen, scheiterten an der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung.

Die Ausbeute an reiner gebromter Lactonsäure übersteigt nie 61 pC. der theoretischen, beträgt aber manchmal bis 10 pC. weniger, da sie durch die Bildung gelbbrauner, öligler Substanzen beeinflusst wird. Diese enthalten indess noch ziemlich beträchtliche Mengen der gebromten Säure, welche daraus durch Aufstreichen auf einen Thonteller theilweise gewonnen werden kann.

Da die Vermuthung nahe lag, dass die bei der Bromirung der Hexylaticonsäure sich zuerst abscheidende Substanz das Dibromid der Aticonsäure sei, wurde dieser Niederschlag bei den folgenden Bromirungen schnell abfiltrirt, mit kaltem Chloroform ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Der Schmelzp. (130—146°) und die Brombestimmung bewiesen jedoch, dass der Körper keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge des Dibromids mit der gebromten Lactonsäure war.

0,1986 g gaben 0,1634 AgBr.

Berechnet für		Gefunden
$C_{11}H_{18}Br_2O_4$	$C_{11}H_{17}BrO_4$	
Br	42,78	27,30
		35,02

Reines Hexylaticonsäure-Dibromid konnte durch Umkrystallisiren dieses Gemenges aus den verschiedensten Lösungsmitteln nicht erhalten werden. Es scheint sehr unbeständig zu sein und bereits in Lösung und im Vacuum unter Bromwasserstoffabspaltung in die Bromhexylisoparaconsäure überzugehen. Bei vorsichtiger Behandlung mit warmem Wasser konnte das Gemenge, wenn auch unter Verlusten, in die einfach gebromte Säure übergeführt werden.

*Hexylisoparaconsäure, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>.*

Die Ersetzung des Bromatoms in der Bromhexylisoparaconsäure durch Wasserstoff erfolgt am glattesten, wenn man die Säure in schwefelsäurehaltigem Wasser suspendirt, mit der 15- bis 20fachen der erforderlichen Menge vierprocentigen Natriumamalgams behandelt und durch ständiges Zutropfenlassen von verdünnter Schwefelsäure das Eintreten der alkalischen Reaction verhindert. Nach beendeter Einwirkung wird mit Aether ausgeschüttelt. Im Vacuumexsiccator erstarrt der Auszug zu einer aus concentrisch-radialen Gebilden bestehenden harten Masse, deren Gewicht mit dem theoretisch auf die zu erwartende Lactonsäure berechneten übereinstimmt.

Die gleiche Verbindung entsteht aber auch, wenn man das Natriumamalgam in kalter alkalischer Lösung einwirken lässt und dabei Kohlensäure in langsamem Strome durch die Lösung leitet. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung sowie beim Lösen des trocknen Rückstandes in warmem Wasser aber trat ein charakteristischer, an Aprikosen erinnernder Geruch auf und die Ausbeute an reiner bromfreier Säure war keine quantitative. Als Nebenproduct war ein harziger Körper entstanden, der die Krystallisation der Säure erschwerte.

Die bromfreie Säure wurde aus Benzol umkrystallisirt.

0,2286 g, vacuumtrocken, gaben 0,516 CO<sub>2</sub> und 0,1774 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	
C	61,68	61,51
H	8,41	8,62

Die Hexylisoparaconsäure schmilzt bei 83—84° ohne Zersetzung. Aus heissem Benzol scheidet sie sich in glänzenden Blättern ab.

In kaltem Wasser ist sie nur schwer löslich, beim Erwärmen damit schmilzt sie zu einem schweren Oel zusammen, welches durch Kochen mit viel Wasser in Lösung gebracht werden kann. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in rein weissen, nadelförmigen, federartig gruppirten Kryställchen aus.



*Hexylisoparaconsaures Calcium*,  $(C_{11}H_{17}O_4)_2Ca$ . Die Säure wurde in Wasser suspendirt, mit aufgeschlämmtem Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaction geschüttelt und die filtrirte Lösung im Vacuum verdunstet, wobei sich sehr feine, fächerartig gruppirte Nadelchen ausschieden.

I. 0,2204 g, lufttrocken, verloren bei  $100^\circ$  kein Wasser und gaben 0,0633  $CaSO_4$ .

II. 0,2551 g gaben 0,0744  $CaSO_4$ .

	Berechnet für $(C_{11}H_{17}O_4)_2Ca$	Gefunden	
		I.	II.
Ca	8,58	8,50	8,58

Das hexylisoparaconsaure Calcium ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich.

*Hexylisoparaconsaures Silber*,  $C_{11}H_{17}O_4Ag$ . Die Säure wurde in gelinder Wärme mit Ammoniak genau neutralisirt. Auf Zusatz concentrirter Silbernitratlösung fiel das Silbersalz sofort als weisser, flockiger Niederschlag aus, der lichtempfindlich ist und deshalb nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser im Vacuumexsiccator unter Lichtabschluss getrocknet wurde.

I. 0,103 g gaben 0,0348 Ag.

II. 0,3249 g, bei  $50-60^\circ$  getrocknet, gaben 0,4887  $CO_2$ , 0,1589  $H_2O$  und 0,1099 Ag.

	Berechnet für $C_{11}H_{17}O_4Ag$	Gefunden	
		I.	II.
C	41,12	—	41,02
H	5,30	—	5,43
Ag	33,64	33,78	33,82

Das hexylisoparaconsaure Silber ist in heissem Wasser löslicher als in kaltem, konnte aber nicht krystallisirt erhalten werden.

Beim Kochen der Säure mit Basen, ja schon beim Eindampfen der Lösungen ihrer Salze in der Wärme wird der Lactonring gelöst und es entstehen die in Wasser schwer löslichen Salze der entsprechenden zweibasischen Oxysäure.

Das *Baryumsalz*,  $C_{11}H_{18}O_5Ba$ , schied sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade in kleinen Blättchen und Schüppchen aus, die abfiltrirt und mit heissem Wasser gewaschen wurden.

# 10 *Fittig, Umlagerung zweibasischer ungesättigter Säuren.*

0,2196 g, lufttrocken, verloren beim Erhitzen auf 180° nur 0,0008 g und lieferten 0,14 BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> Ba	
Ba	37,33	37,64

Das *Calciumsalz*, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>Ca, ist dem Baryumsalz sehr ähnlich und bildet weisse Blättchen, die ebenfalls wasserfrei sind.

0,1865 g gaben 0,0939 CaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> Ca	
Ca	14,81	14,80

Die aus diesen Salzen mit Salzsäure in Freiheit gesetzte Säure war nicht die Oxsäure, sondern Hexylisoparaconsäure.

## *Hexylisoparaconsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>.

9,82 g Bromhexylisoparaconsäure wurden mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und 24 Stunden sich selbst überlassen. Der nach dem Ansäuern erhaltene ätherische Auszug erstarrte im Vacuum trotz fleissigen Umarbeitens nach mehr als 14tägigem Stehen nicht, sondern bildete eine dickflüssige, zähe, schwach gelblich gefärbte Masse, deren Gewicht 6,6 g betrug. Das Product erwies sich als bromfrei.

Alle mit indifferenten Lösungsmitteln unternommenen Krystallisationsversuche scheiterten. Immer schied sich die Masse wieder als dickflüssiges Oel aus. Beim Zusammenbringen mit Wasser zerfloss die dicke Masse zu einem schweren, selbst in heissem Wasser wenig löslichen Oele. Eine bei starker Winterkälte gebildete Ausscheidung nadelförmiger, concentrisch gruppirter Kryställchen konnte nicht von dem anhaftenden Oele befreit werden.

Da die Vermuthung nahe lag, dass das ölige, nicht festwerdende Product ein Gemenge mehrerer Säuren sei, so wurde versucht, die Trennung derselben durch die Darstellung der Calciumsalze herbeizuführen. Das gesammte Rohproduct wurde, in Wasser suspendirt, mit aufgeschlämmt Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaction geschüttelt, abfiltrirt und auf dem

Wasserbade eingeengt. Dabei schied sich auf der Oberfläche eine Salzhaut ab, die nach einiger Zeit abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen wurde. Dies Verfahren wurde so lange fortgesetzt, bis eine neue Salzausscheidung nicht mehr eintrat. Beim langsamen Erkalten der Lösung krystallisirte dann ein in warmem Wasser leicht lösliches Calciumsalz aus, dessen Gewicht 4,24 g betrug. Andererseits wurden 2,74 g des in heissem Wasser schwer löslichen Salzes erhalten (siehe Seite 13).

Die aus dem in warmem Wasser leicht löslichen Calciumsalz freigemachte Säure, welche demnach das Hauptzersetzungsproduct der gebromten Säure war, krystallisirt aus Aether mit Ligroïn in glänzenden, langgestreckten Lamellen vom Schmelzpunkt 57,5—58,5°.

0,2532 g, vacuumtrocken, gaben 0,5776 CO<sub>2</sub> und 0,1732 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	
C	62,26	62,21
H	7,55	7,64

Die Säure ist also die durch Bromwasserstoffabspaltung aus der gebromten Säure gebildete, ungesättigte Lactonsäure. Sie entspricht der in der zehnten Abhandlung beschriebenen Isobutylisaconsäure und wir bezeichnen sie deshalb als *Hexylisaconsäure*.

Sie ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser und Ligroïn leicht löslich und scheidet sich mit Vorliebe als Oel ab, kann aber aus Aether bei sehr vorsichtigem Ligroïnzusatz, namentlich bei Winterkälte, krystallisirt erhalten werden. In festem Zustande mit kaltem Wasser zusammengebracht, zerfließt sie allmählich; die verdünnte wässrige Lösung scheidet deshalb beim freiwilligen Verdunsten nur Oel aus.

Beim Behandeln mit Natriumalgam geht die Hexylisaconsäure, wie die analogen Säuren, leicht und mit theoretischer Ausbeute in die oben beschriebene *Hexylisoparaconsäure* über.

*Hexylisaconsaures Calcium*,  $(C_{11}H_{15}O_4)_2Ca + 3H_2O$ . Die durch Schütteln mit Calciumcarbonat neutralisirte wässrige Lösung der Säure schied, nach dem Einengen auf dem Wasserbade, beim Erkalten äusserst feine, 2—3 mm lange Nadelchen aus.

I. 0,2966 g, lufttrocken, verloren bei  $100^{\circ}$  0,0321  $H_2O$  und gaben 0,0786  $CaSO_4$ .

II. 0,2141 g verloren bis  $70^{\circ}$  0,0227  $H_2O$  und gaben 0,0563  $CaSO_4$ .

Berechnet für $(C_{11}H_{15}O_4)_2Ca$		Gefunden	
		I.	II.
Ca	7,75	7,79	7,74
$3H_2O$	10,47	10,82	10,51

Das lufttrockne Salz schmilzt bereits bei  $70^{\circ}$  in seinem Krystallwasser und zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf  $100^{\circ}$  unter leichter Braunfärbung. Es ist in kaltem Wasser nicht gerade leicht, in heissem hingegen sehr leicht löslich. Während die verdünnte wässrige Lösung tagelang ohne die geringste Zersetzung gekocht werden kann, scheidet die concentrirte Lösung beim Kochen unter Gelbfärbung das schwer lösliche, oben erwähnte Calciumsalz in geringen Mengen als Salzhaut ab.

*Hexylisaconsaures Silber*,  $C_{11}H_{15}O_4Ag$ , wurde aus der genau mit Ammoniak neutralisirten Säurelösung durch Fällen mit Silbernitrat erhalten. Es schied sich sofort als weisser, flockiger Niederschlag ab, der abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde.

0,3589 g, bei  $60^{\circ}$  getrocknet, gaben 0,543  $CO_2$ , 0,1636  $H_2O$  und 0,1217 Ag.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_4Ag$		Gefunden
C	41,38	41,26
H	4,70	5,06
Ag	33,85	33,91

Das hexylisaconsaure Silber ist in kaltem Wasser sehr wenig, in warmem leichter löslich, konnte aber nicht krystallisirt erhalten werden. Es wird am Lichte langsam violett.

Säure  $C_{11}H_{18}O_5$  (*Ketoheptylbernsteinsäure?*).

Es ist vorhin erwähnt worden, dass das syrupförmige Säuregemisch, welches bei der Behandlung der Bromhexylisoparaconsäure mit Natronlauge entsteht, beim Neutralisiren mit Calciumcarbonat neben dem leicht löslichen isaconsauren Calcium ein zweites, sehr schwer lösliches Calciumsalz giebt, welches durch Auskochen mit Wasser von dem anhaftenden, leicht löslichen Salze befreit werden kann.

Es ist ferner bereits erwähnt worden, dass das reine hexylisaconsaure Calcium beim Kochen seiner concentrirten wässrigen Lösung eine kleine Menge desselben schwerlöslichen Salzes abscheidet. Ferner entsteht dasselbe Salz, wenn die Hexylisaconsäure mit überschüssigem Kalkwasser längere Zeit am Rückflusskühler gekocht wird, wobei es sich aus der anfangs klaren Lösung abscheidet. Dagegen entsteht die Säure nicht bei längerem Kochen der Hexylisaconsäure mit Wasser. Von 2,81 g Hexylisaconsäure wurden nach zehnstündigem Kochen mit Wasser 2,71 g unverändert zurückgewonnen.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde das Calciumsalz mit verdünnter Salzsäure zersetzt und das mit Aether ausgeschüttelte Product wiederholt aus Wasser umkrystallisirt.

0,3332 g, vacuumtrocken, gaben 0,7053  $CO_2$  und 0,2416  $H_2O$ .

	Berechnet für $C_{11}H_{18}O_5$	Gefunden
C	57,39	57,72
H	7,83	8,06

Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in warmem hingegen leicht löslich. Benzol löst sie in der Wärme schnell, lässt sie aber beim Erkalten fast vollständig als farbloses Pulver zu Boden fallen. In Schwefelkohlenstoff ist sie beinahe ganz und in Ligroin ganz unlöslich. Aus der heissen wässrigen Lösung scheidet sich die Säure beim Erkalten, je nach der Concentration der Lösung, in warzenähnlichen, nicht zusammenhängenden Aggregaten oder, aus concentrirten Lösungen, in

#### 14 Fittig, Umlagerung zweibasischer ungesättigter Säuren.

harten, festen Krusten ab. Der Schmelzpunkt der mehrmals aus Wasser umkrystallisirten Säure liegt bei 99—99,5°.

Die Untersuchung der Salze zeigte, dass diese Säure zweibasisch ist.

*Baryumsalz*,  $C_{11}H_{16}O_5Ba + H_2O$ , schied sich aus der mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Säure auf Zusatz von Chlorbaryum als weisser, körniger, in heissem Wasser fast unlöslicher Niederschlag aus.

0,3117 g lufttrocknen Salzes verloren bei 160° 0,0141  $H_2O$  und gaben 0,1892  $BaSO_4$ .

	Berechnet für $C_{11}H_{16}O_5Ba$	Gefunden
Ba	37,40	37,40
1 $H_2O$	4,70	4,52

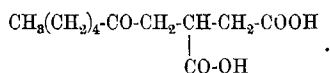
*Calciumsalz*,  $C_{11}H_{16}O_5Ca$ . Die Bildung dieses für die Säure charakteristischen, auch in siedendem Wasser fast unlöslichen Salzes ist bereits beschrieben. Zur Analyse wurde es aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure in der Hitze mit Chlorcalcium gefällt. Es schied sich dabei als ein körniger Niederschlag ab.

0,307 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 130° nicht an Gewicht und gaben 0,1552  $CaSO_4$ .

	Berechnet für $C_{11}H_{16}O_5Ca$	Gefunden
Ca	14,92	14,86

Die neue Säure unterscheidet sich von der ungesättigten Hexylisaconsäure durch den Mehrgehalt der Elemente von einem Molekül Wasser, und, wie die oben beschriebenen Versuche zeigen, entstehen ihre Salze aus dieser, wenn auch nicht glatt, bei langem Kochen mit starken Basen. Das ist das Verhalten aller Lactonsäuren, aber die Constitution der neuen Säure und ihre Beziehungen zu der ungesättigten Lactonsäure sind dadurch keineswegs festgestellt. Gegen die Annahme, dass sie die durch einfache Lösung des Lactonringes gebildete ungesättigte zweibasische Oxysäure, also eine *Oxyhexylaticonsäure* sei, spricht ihre grosse Beständigkeit. Andererseits aber haben die früheren

Untersuchungen über die einbasischen ungesättigten Säuren ergeben, dass die Bromlactone und die daraus zuerst entstehenden ungesättigten Lactone mit Basen äusserst leicht in einbasische  $\gamma$ -Ketonsäuren übergehen. Verläuft die Reaction hier in analoger Weise, so wäre die neue Säure eine zweibasische Keton-säure, eine *Ketoheptylbernsteinsäure*,



Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, die Frage nach der Constitution der Säure endgültig zu entscheiden.

Mit essigsauerm Phenylhydrazin gab sie einen braunen, schmierigen Niederschlag, aus welchem wir keine krystallisirte oder zur Analyse geeignete Verbindung zu isoliren vermochten.

War die Säure eine  $\gamma$ -Ketonsäure, so stand zu erwarten, dass sie leicht zwei Wasserstoffatome addiren und dann in die gesättigte Lactonsäure übergehen würde. Diese aber sollte identisch mit der oben beschriebenen Hexylisoparaconsäure sein.

Der Versuch hat ergeben, dass die neue Säure nur äusserst schwierig reducirt wird. Nach 24stündiger Behandlung mit einem grossen Ueberschusse von Natriumamalgam unter fort-dauerndem Durchleiten eines langsamen Kohlensäurestromes wurde nahezu die ganze Menge der angewandten Säure unverändert wieder erhalten. Erst als wir die Einwirkung 140 Stunden fortgesetzt hatten, erhielten wir eine kleine Menge einer anderen Säure, welche in sehr kleinen, aber gut ausgebildeten Blättern krystallisirte, zwischen  $72^0$  und  $72,5^0$  schmolz und, einer Analyse zufolge, die Zusammensetzung  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$  besass.

0,1364 g gaben 0,3076  $\text{CO}_2$  und 0,1092  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$	
C	61,68	61,95
H	8,41	8,96

Die geringe Menge, welche wir von dieser Säure erhielten, reichte nur noch eben aus, um durch Titriren mit Zehntel-Normalkalilauge sie als einbasisch zu erkennen.

Mit der Hexylisoparaconsäure war sie jedenfalls *nicht* identisch.

*Undecodilacton, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>.*

10,5 g Bromhexylisoparaconsäure wurden am Rückflusskühler mit Wasser erhitzt. Beim Erwärmen schmolz die Säure zu einem schweren, selbst in siedendem Wasser nur wenig löslichen Oele. Als nach fünf Stunden abgekühlt wurde, schieden sich noch die dünnen Nadelchen der Bromlactonsäure in geringer Menge ab. Zur vollständigen Zersetzung der gebromten Säure wurde nochmals und zwar zehn Stunden lang gekocht. Beim Erkalten trat nun keine feste Ausscheidung mehr ein, während das Oel am Boden unverändert geblieben zu sein schien.

Um auf ein etwa gebildetes Dilacton zu prüfen, wurde unmittelbar nach dem Kochen mit Wasser abgekühlt, mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht und mit Aether ausgezogen. Es gingen geringe Mengen eines rein weissen Körpers in Lösung. Als nichts mehr ausgeschüttelt werden konnte, wurde mit wenig Salzsäure übersäuert, aufgekocht, rasch abgekühlt und wieder mit Aether behandelt und dieses Verfahren so lange fortgesetzt, bis die Aetherauszüge keinen merklichen Rückstand mehr hinterliessen. Das Gewicht des so aus 10,5 g der gebromten Lactonsäure erhaltenen neutralen Körpers betrug nur 0,35 g.

Aus Aether-Ligroïn krystallisirt er in rein weissen, warzenähnlichen Aggregaten, welche bei 66—67° schmelzen.

0,3142 g der im Vacuum getrockneten Verbindung gaben 0,719 CO<sub>2</sub> und 0,2185 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C	62,26	62,40
H	7,55	7,72

In kaltem Wasser ist die Verbindung beinahe unlöslich, beim Erwärmen damit schmilzt sie zu einem dicken, schwer beweglichen Oel, das beim Erkalten wieder fest wird. Die überstehende Lösung reagirt dann schwach sauer.



Nach seiner Entstehung und Zusammensetzung, seiner neutralen Reaction und seinem Verhalten gegen siedendes Wasser kann wohl kaum in Zweifel gezogen werden, dass der fragliche Körper ein Dilacton ist, welches dem genau unter denselben Bedingungen aus den gebromten Isoparaconsäuren entstehenden Isoheptodilacton (siehe Abhandlung V) und Isononodilacton (siehe Abhandlung X) entspricht. Wir bezeichnen es deshalb als *Undecodilacton*.

Nachdem das Dilacton der schwach alkalischen Lösung durch Aether entzogen war, wurde diese mit Salzsäure angesäuert und die hierdurch entstandene ölige Fällung mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine dicke, sehr schwerflüssige Masse, die dieselben Eigenschaften besass, wie das bei der Behandlung der Bromhexylisoparaconsäure mit kalter Natronlauge erhaltene unkrystallisirbare Säuregemisch. In Folge dessen wurde auch dieselbe Trennungsmethode angewandt. Auch hier wurde durch Behandeln mit Calciumcarbonat ein in Wasser leicht und ein schwer lösliches Calciumsalz erhalten und die aus beiden Salzen isolirten Säuren erwiesen sich als identisch mit der Hexylisaconsäure und der bei 99—99,5° schmelzenden Säure  $C_{11}H_{18}O_5$ . Die Hexylisaconsäure war auch hier das weitaus in grösster Menge gebildete Zersetzungsproduct.

*Hexylitaconsäure-Dibromid,  $C_{11}H_{18}Br_2O_4$ .*

Zum Vergleich mit der Hexylitaconsäure wurde auch das Verhalten der Hexylitaconsäure gegen Brom studirt.

Je 2 g reiner Hexylitaconsäure wurden mit wenig Chloroform übergossen, bis zur vollständigen Lösung mit reinem Aether versetzt und durch einen Tropftrichter die berechnete Menge Brom (1,5 g) in zehnprocentiger Chloroformlösung zufließen gelassen. Gleich zu Anfang schied sich ein Körper aus — wahrscheinlich Hexylitaconsäure, die durch das Chloroform der Bromlösung aus ihrer ätherischen Lösung theilweise gefällt wurde — welcher aber bei weiterem Bromzusatz wieder

in Lösung ging. Die Entfärbung des eintropfenden Broms trat sehr langsam ein. Als nach mehr als 100stündigem Stehen im zerstreuten Tageslichte die gelbe Färbung unverändert blieb, wurde das Ganze im Vacuum zur Trockne gebracht. Dabei fand eine stetige, theilweise unter heftigem Stossen erfolgende Bromwasserstoffentwicklung statt, die sich namentlich beim Oeffnen des Exsiccators durch das Auftreten starker Nebel bemerkbar machte. Das Gewicht des trocknen Rückstandes betrug 3,23 g.

Krystallisationsversuche mit Schwefelkohlenstoff führten zu einer rein weissen, aber pulverigen Ausscheidung. Aus Benzol krystallisirte der Körper in mikrokrySTALLINISCHEN Gebilden vom Schmelzp. 131—132° unter vorherigem Sintern bei 129°. Beim Schmelzen trat eine von Gasentwicklung und Braunfärbung begleitete Zersetzung ein.

Aus Aether-Ligroïn schieden sich bei starker Winterkälte harte Kryställchen von demselben Schmelzpunkt aus.

0,2924 g, vacuumtrocken, gaben 0,2755 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{18}Br_2O_4$	
Br	42,78	40,10

Mehrfaches Umkrystallisiren aus Aether-Ligroïn hob zwar den Schmelzpunkt auf 134—135°, die Analyse ergab aber doch keine mit dem Dibromid ganz genau übereinstimmenden Zahlen:

0,2041 g gaben 0,1964 AgBr; entsprechend 40,96 pC. Br.

Jedenfalls bestand die Verbindung im wesentlichen aus dem Dibromid der Hexylitaconsäure. Durch Natriumamalgam wurde sie ganz glatt in Hexylitaconsäure zurückverwandelt.