

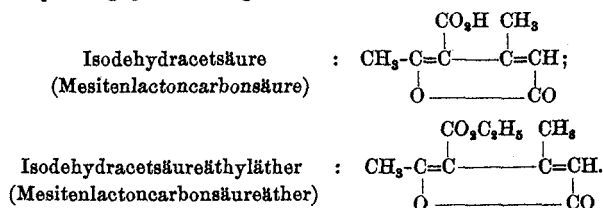
In den angezogenen Erscheinungen ist das gemeinsame Band so unverkennbar, daß ich sie für eine weitere Stütze der Ansicht halte, nach welcher man in den Hydraten der Maleinsäurereihe, in den Salzen und Aethern, überall zwei $-O-X'$ -Gruppen an demselben Kohlenstoffatom anzunehmen hat.

Beiträge zur Kenntnifs des Mesitenlactons und der Isodehydracetsäure;

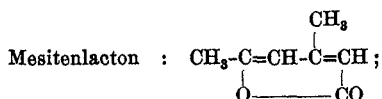
von *Richard Anschütz, Paul Bendix u. Wilhelm Kerp.*

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

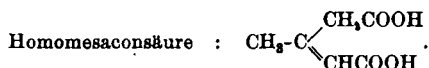
In der Abhandlung : „Ueber Condensationsproducte des Acetessigäthers“ beschreibt Hantzsch *) die glatte Condensation dieses Aethers durch concentrirte Schwefelsäure. Aus dem „ursprünglichen Condensationsproduct“ $C_{18}H_{22}O_9$ wurden zwei Spaltungsproducte gewonnen :



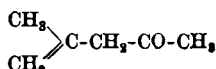
Durch Alkalien wird die Isodehydracetsäure in Mesityloxyd, durch Erhitzen in Mesitenlacton umgewandelt, während aus dem Isodehydracetsäureäthyläther auf diese Weise die s. g. Homomesaconsäure entsteht :



*) Diese Annalen **222**, 1.

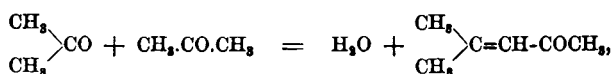


Unter der Voraussetzung der Richtigkeit der Formeln für Isodehydracetsäure und Mesitenlacton würde die Bildung von Mesityloxyd zu der Formel :

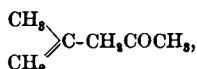


für Mesityloxyd führen. Von dieser Voraussetzung ausgehend, sagt daher Hantzsch gegen Ende seiner Abhandlung :

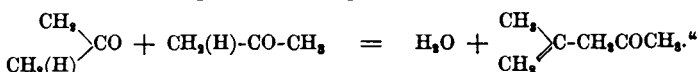
„So bedürfte wohl auch, trotz der schönen Untersuchungen von Pinner *) über die Condensationsproducte des Acetons, die allgemein verbreitete Annahme, daß das Mesityloxyd, entsprechend der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$ sich folgendermaßen bilde :



einer nochmaligen Prüfung im Vergleich mit der Formel :



welche sich ergeben müßte, falls die Condensation des Acetons der des Acetessigäthers analog erfolgte :



Vor einiger Zeit wiederholte der Eine von uns in Gemeinschaft mit Herrn Camille Gillet die von Hantzsch citirten Arbeiten Pinner's über die Condensationsproducte des Acetons. Es gelang zu zeigen, daß Pinner's Mesiten-säure nichts anderes ist als α -Dimethylävalinsäure. Durch Reduction wurde aus der α -Dimethylävalinsäure das bei 52° schmelzende α -Dimethylvalerolacton gewonnen. Das aus der Isodehydracetsäure entstehende Mesitenlacton schmilzt bei $51,5^\circ$

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 576.

und erinnert in mancher Beziehung an das α -Dimethylvalerolacton. Auch hat die Homomesaconsäure manche Eigenschaften mit der (α -)Dimethylbernsteinsäure gemein, deren Imid Pinner durch Oxydation der Mesitylsäure erhielt. Die δ -Lactonnatur der Isodehydracetsäure und des Mesitenlactons waren keineswegs einwurfsfrei nachgewiesen. Mesitenlacton geht in Mesityloxyd über, Mesitonsäure und Mesitylsäure entstehen aus Mesityloxyd. Kurzum es schien nicht unmöglich, dass Mesitonsäure, Mesitylsäure, α -Dimethylvalerolacton, Mesitenlacton, Isodehydracetsäure, α -Dimethylbernsteinsäure und Homomesaconsäure mit einander näher verwandt seien als es die obigen Formeln für Mesitenlacton und Isodehydracetsäure aussprechen.

Die genauere Kenntniss der Homomesaconsäure war überdies wünschenswerth, weil sie als β -Methylglutaconsäure für die Arbeiten unseres hochverehrten Lehrers Herrn Professor Aug. Kekulé : Ueber die Constitution des Pyridins, die von der Glutaconsäure ausgingen, von Wichtigkeit werden konnte, vorausgesetzt, dass ihr die von Hantzsch zugeschriebene Formel zukam.

Je mehr wir uns in die Abhandlung von Hantzsch vertieften, um so reger wurde die Neigung, einige der darin beschriebenen Verbindungen durch eigene Anschauung kennen zu lernen. Wir wiederholten daher einen ziemlich grossen Theil der von ihm beschriebenen Versuche und wollen gleich hier schon bemerken, dass es uns gelang, die Formeln, die Hantzsch dem Mesitenlacton und der Isodehydracetsäure gab, durch neue zwingende Beweise sicher zu stellen. Dagegen sind wir über die Natur des ersten Condensationsproductes, sowie über das Einwirkungsproduct von Ammoniak auf Isodehydracetsäureäthyläther in der Kälte anderer Ansicht als Hantzsch und die Homomesaconsäure vermochten wir überhaupt nicht zu finden, statt ihrer entstanden auch bei

vielfach abgeänderten Reactionsbedingungen zwei neue Säuren in wechselnden Mengen neben einander.

Die folgende Abhandlung zerfällt in vier Hauptabschnitte :

- I. Die Darstellung der Isodehydracetsäure, ihrer Ester und ihres Lactons.
- II. Die Einwirkung von Kali auf Isodehydracetsäureester.
- III. Die Einwirkung von Ammoniak auf Mesitenlacton und Isodehydracetsäureester.
- IV. Neue Synthese der Isodehydracetsäureester.

I. Die Darstellung der Isodehydracetsäure, ihrer Ester und ihres Lactons.

Nach Hantzsch entsteht bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Acetessigäther das „ursprüngliche Condensationsproduct“ $C_{18}H_{22}O_9$.

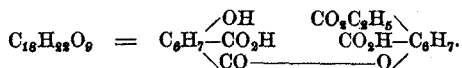
„Der sorgfältig mit Wasser ausgewaschene Körper stellt sehr lockere und weiche, dem reinsten Asbest täuschend ähnliche Nadelchen dar; aus Aether scheidet er sich in compacten Krystallen ab, ist in beiden Fällen aber sofort rein, indem sein bei 61 bis 62° liegender Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, Alkohol oder Aether sich nicht mehr ändert.“

Das nach der exacten Vorschrift dargestellte Product schmolz bei 61°, wenn es sich langsam abgeschieden hatte.

Das ursprüngliche Condensationsproduct reagirt auch nach dem Befreien von Schwefelsäure stark sauer. Es zerfällt mit alkoholischer Kalilösung in isodehydracetsaures Kalium und den Isodehydracetsäureäther*), der sich den vorliegenden Angaben nach, nicht in reinem Zustand darstellen läßt. Gestützt auf diese Spaltung wird das ursprüngliche Condensationsproduct als eine ätherartige Verbindung von Isodehy-

*) a. a. O. S. 8.

dracetsäure und Isodehydracetsäureäthyläther aufgefaßt, die nach Sprengung der Lactonringe beider Substanzen durch Anlagerung von 2 Mol. Wasser und Wiedervereinigung unter Abspaltung der Elemente von 1 Mol. Wasser entstanden gedacht wird :



Man könnte demnach glauben, daß zu der Spaltung des ursprünglichen Condensationsproductes in seine Componenten Isodehydracetsäure und Isodehydracetsäureäthyläther die Behandlung mit einem Alkalihydrat nothwendig sei. Allein bei der Beschreibung der Darstellung des in Wasser leicht löslichen Baryumsalzes der Isodehydracetsäure findet sich die Angabe : „Das Baryumsalz $C_8H_7BaO_4$ entsteht aus der Säure durch Sättigen mit Baryumcarbonat, oder durch Erwärmen des ursprünglichen Condensationsproductes mit Baryumcarbonat und Wasser. Nach Entfernung des öligen Spaltungsproductes durch Ausschütteln mit Aether krystallisirt es beim Verdunsten der wässerigen Lösung“ *). Diese letztere Angabe erregte Zweifel, ob in dem ursprünglichen Condensationsproduct überhaupt eine ätherartige Verbindung der obigen Formel oder ein zusammenkrystallisirendes Gemisch von Isodehydracetsäure und Isodehydracetsäureäther vorhanden war. Im letzteren Falle hätte sich die Isodehydracetsäure von dem Isodehydracetsäureäther durch Anwendung indifferenter Lösungsmittel trennen lassen sollen. Dies ist in der That möglich. Wenn man das „ursprüngliche Condensationsproduct“ in Chloroform oder Benzol in der Kälte wiederholt löst und mit Petroläther fällt, so bleibt der Isodehydracetsäureäthyläther in Lösung, und man erhält die Isodehydracetsäure vom Schmelzpunkt 155° in reinem Zustand. Auch auf uns machte das

*) a. a. O. S. 12.

„ursprüngliche Condensationsproduct“ den Eindruck eines einheitlichen Körpers; aber thatsächlich läßt sich aus ihm durch indifferente Lösungsmittel in der Kälte Isodehydracetsäure leicht abscheiden. Nachdem wir die Reingewinnung des Isodehydracetsäureäthyläthers beschrieben haben, werden wir auf das ursprüngliche Condensationsproduct zurückkommen.

Isodehydracetsäure. — Zur Gewinnung der Isodehydracetsäure ist es nicht zu empfehlen, das ursprüngliche Product der Condensation durch Umkrystallisiren zu zerlegen, auch die Anwendung von alkoholischem Kalihydrat bringt Nachtheile mit sich. Am besten verfährt man so, dafs man das abfiltrirte, abgesaugte Condensationsproduct in einer Mischung von Aether und Chloroform, die specifisch leichter als Wasser ist, löst, durch mehrmaliges Waschen mit etwas Wasser die Schwefelsäure wegnimmt und dann durch vorsichtiges Schütteln mit einer concentrirten Lösung von reinem Kaliumcarbonat die Isodehydracetsäure in ihr Kaliumsalz verwandelt. Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes wird von der ätherischen Lösung getrennt, letztere dient zur Gewinnung des Aethyläthers der Isodehydracetsäure.

Die filtrirte wässrige Lösung des isodehydracetsauren Kaliums liefert beim Versetzen mit überschüssiger Salzsäure völlig reine Isodehydracetsäure.

Auf dieselbe Weise gewinnt man die Isodehydracetsäure aus dem Chloroformauszug der Mutterlauge des ursprünglichen Condensationsproductes.

0,3128 g Substanz lieferten 0,6578 CO₂ und 0,1370 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₈ O ₄	Gefunden
C	57,14	57,35
H	4,77	4,87
O	38,09	—
	<hr/> 100,00.	

Aus verdünnter wässeriger Lösung erhält man die Säure in weichen, weissen, asbestartigen Nadelchen, die im Aussehen sehr an das ursprüngliche Condensationsproduct erinnerten. Läßt man die ausgefällte amorphe Säure in ihrer Mutterlauge, so verschwindet allmählich der breiartige Niederschlag und an seine Stelle treten grofse durchsichtige, flache Tafeln. Diese Umwandlung nimmt einige Tage in Anspruch. Die Isodehydracetsäure ist eine sehr starke Säure.

Mesitenlacton. — Das Mesitenlacton bildet sich nach unseren Beobachtungen stets bei der Behandlung von Acetessigsäureäthyläther mit concentrirter Schwefelsäure. Hauptsächlich befindet es sich in dem Chloroformauszug der Mutterlauge des ursprünglichen Condensationsproductes. Von der Isodehydracetsäure wird das Mesitenlacton durch die Behandlung mit Kaliumcarbonatlösung getrennt, von dem Isodehydracetsäureäthyläther durch Destillation unter stark vermindertem Druck. Dargestellt wurde das Lacton, welches bei den später zu beschreibenden Versuchen zur Verwendung kam, immer durch Destillation der Isodehydracetsäure über freiem Feuer. Dem von Hantzsch angegebenen Schmelzpunkt $51,5^{\circ}$ und Siedepunkt 245° unter gewöhnlichem Druck fügen wir den Siedepunkt unter stark vermindertem Druck hinzu :

unter etwa 11 mm Druck lag der Siedepunkt bei 126° .

„ „ 13 bis 14 mm Druck lag der Siedepunkt bei 128 bis 130° .

Isodehydracetsäureäthyläther : $C_{10}H_{12}O_4$. — Wie oben erwähnt, sollte nach den vorliegenden Angaben der Aether nicht in reinem Zustand zu gewinnen sein. Die Analysen :

1. des neben Isodehydracetsäure aus Acetessigsäureäthyläther mit Schwefelsäure erhaltenen Isodehydracetsäureäthyläthers,
2. des aus dem Kaliumsalz mittelst Jodäthyl bereiteten Aethers,

3. des aus dem später zu besprechenden Einwirkungsproduct von Ammoniak auf den Isodehydracetsäureäthyläther regenerirten Aethers

gaben sämmtlich Werthe, welche auf ein Gemisch wechselnder Mengen der Körper von den Formeln: $C_{10}H_{12}O_4$ und $C_{10}H_{14}O_6$, statt auf die Formel $C_{10}H_{12}O_4$ stimmten.

Hantzsch und N. Polonowska *) zeigten, dafs der von Duisberg **) aus Acetessigäther mittelst Salzsäure gewonnene Carbacetessigäther mit dem Isodehydracetsäureäthyläther identisch ist, aber in reinem Zustand konnte auch der auf diese Weise dargestellte Aether nicht erhalten werden.

Durch Anwendung der Methode der Destillation unter stark vermindertem Druck gelang es uns ohne besondere Schwierigkeit den Isodehydracetsäureäthyläther in reinem Zustand zu gewinnen. Derselbe siedet

	unter etwa 12 mm Druck bei 166°
" "	15 " " 170°
" "	18 " " 178°
" "	25 " " 185°
" "	35 " " 191°.

Es bildet ein wasserhelles, ziemlich leicht flüssiges Oel, das sich in fast allen Lösungsmitteln, selbst in Petroläther, leicht löst und das spec. Gewicht $d_{20}^4 = 1,1673$ besitzt; Duisberg fand bei 27° das spec. Gewicht $d = 1,136$.

Die Analysen beweisen, dafs der reine Isodehydracetsäureäthyläther vorlag :

- I. 0,2195 g Substanz ergaben 0,4921 CO_2 und 0,1245 H_2O .
 II. 0,2782 g " " 0,6231 CO_2 " 0,1606 H_2O .

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	61,22	61,14	61,09
H	6,12	6,30	6,41
O	32,66	—	—
	100,00.		

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2402.

) Dasselbst **15, 1387.

Als zur Herausarbeitung der Isodehydracetsäure alkoholisches Kali verwendet wurde, ergaben 500 g Acetessigäther :

65 g Isodehydracetsäure,
10 g Mesitenlacton,
95 g Isodehydracetsäureäther.

Besser gestaltete sich die Ausbeute, als man das alkoholische Kali durch Kaliumcarbonatlösung ersetzte, indem 500 g Acetessigäther lieferten :

80 g Isodehydracetsäure,
20 g Mesitenlacton,
121 g reinen Isodehydracetsäureäthyläther.

Genau denselben constanten Siedepunkt unter stark vermindertem Druck zeigte nach nur einmaliger gebrochener Destillation der aus isodehydracetsaurem Kalium und Jodäthyl gewonnene Isodehydracetsäureäthyläther.

Isodehydracetsäuremethyläther, $C_9H_{10}O_4$. — Erhitzt man isodehydracetsaures Kalium mit Jodmethyl, so erhält man den aus Aether in zolllangen weissen Nadeln krystallisirenden Isodehydracetsäuremethyläther, der constant bei 67 bis 67,5° schmilzt und unter etwa 14 mm Druck bei 167° unzersetzt destillirt.

- I. 0,2178 g Substanz ergaben 0,4763 CO_2 und 0,1110 H_2O .
II. 0,2310 g " " 0,5023 CO_2 " 0,1165 H_2O .

	Berechnet für $C_9H_{10}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	59,34	59,64	59,30
H	5,50	5,66	5,60
O	35,16	—	—

Auch durch Condensation von Acetessigsäuremethyläther läßt sich der Isodehydracetsäuremethyläther gewinnen, aber auch in diesem Fall tritt freie Isodehydracetsäure als Nebenproduct auf. 20 g Acetessigsäuremethyläther mit 50 g con-

centrirter Schwefelsäure nach 13 tägigem Stehen in 150 cbcm Wasser eingetragen lieferten :

3,7 g reine Isodehydracetsäure,

6,0 g reinen Isodehydracetsäuremethyläther.

Das Auftreten geringer Mengen von Mesitenlacton wurde ebenfalls beobachtet.

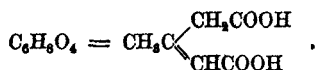
Nachdem wir auf die beschriebene Art und Weise zu dem reinen Isodehydracetsäureäthyläther gekommen waren, untersuchten wir das Verhalten einer krystallisirenden Isodehydracetsäurelösung, der Isodehydracetsäureäthyläther zugesetzt worden war. 2 g reiner Isodehydracetsäureäthyläther und 1,4 g reine Isodehydracetsäure wurden in Alkohol gelöst. Das Volum der Lösung betrug 7 cbcm. Die Hälfte derselben wurde in 7 cbcm Wasser gegossen. Nach 12 stündigem Stehen zeigte die zu einem Brei weicher, weißer, asbestartiger Nadeln erstarrte Masse genau dasselbe Aussehen, wie das ursprüngliche Condensationsproduct des Acetessigäthers mit concentrirter Schwefelsäure. Die Nadeln schmolzen zum größten Theil bei 61°, der letzte Rest erst vollständig gegen 154°. Obgleich ein Ueberschufs von Isodehydracetsäureäthyläther angewendet worden war, so enthielten die Nadeln doch die Säure im Ueberschufs.

Die zweite Hälfte der alkoholischen Lösung wurde mit nur 2 cbcm Wasser versetzt. Der im Verlauf weniger Minuten gebildete Krystallbrei bestand aus Nadelchen, die bei 59 bis 60° schmolzen. Es hängt also von den Lösungsmitteln ab, welchen Schmelzpunkt der Niederschlag hat, der entweder aus einer losen Verbindung gleicher Moleküle Isodehydracetsäure und Isodehydracetsäureäthyläther, oder aus dieser Verbindung gemengt mit wechselnden Mengen Isodehydracetsäure besteht.

II. Einwirkung von Kalihydrat auf Isodehydracetsäureäthyläther.

Bei der Behandlung von Isodehydracetsäureäther mit Al-

kalihydrat erhielt Hantzsch die bei 147° schmelzende Homomesaconsäure



Ueber die Einwirkung des Alkalis bemerkt Hantzsch Folgendes *) : „Erst in der Wärme findet eine Einwirkung, aber keineswegs eine glatte Verseifung statt; denn beim Erhitzen mit der einem oder zwei Molekülen entsprechenden Menge Alkali bleibt stets eine gewisse Menge dieser Körper unverändert, während ein anderer Theil rasch weiter zersetzt wird. Man hat daher, um die Verseifung vollständig zu machen, einen beträchtlichen Ueberschufs von Alkali, am besten in wässeriger Lösung anzuwenden und so lange zu erhitzen, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert auch beim anhaltenden Kochen klar bleibt, das ist kein Lactoncarbonsäureäther mehr vorhanden ist.“

Wir haben vergebens nach den Bedingungen gesucht, unter denen man die Homomesaconsäure erhält, stets erhielten wir wechselnde Mengen zweier neuer Säuren neben syrupösen Nebenproducten, welche die Herausarbeitung der reinen Säuren beträchtlich erschweren. Schliesslich wurden diese Säuren etwas genauer untersucht und im Nachfolgenden sollen die Bedingungen angegeben werden, unter denen wir schliesslich gearbeitet haben, um die beiden neuen Säuren zu gewinnen. Jedenfalls wäre es wünschenswerth, dass Hantzsch eine eingehendere Vorschrift zur Bereitung der Homomesaconsäure mittheilen würde.

Je 5 g reiner Isodehydracetsäureäther wurden auf dem Wasserbad erwärmt und dazu 13 g Kalihydrat gelöst in 4,5 cbcm Wasser bei 100° schnell hinzugefügt. Sofort tritt eine energische Reaction ein, der Aether löst sich momentan

*) a. a. O. pag. 30.

unter purpurrother Färbung der Lösung, heftigem Aufbrausen und beträchtlicher Wärmeentwicklung; Alkohol entweicht in Strömen. Nach Beendigung der Reaction hat die Lösung eine grüngelbe Farbe, man erwärmt noch 10 Minuten zur möglichst vollständigen Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbad und läßt erkalten. Nach dem Erkalten erstarrt das Reactionproduct zu einer durchsichtigen krystallisirten Masse. Dieselbe wird in wenig Wasser aufgenommen, mit concentrirter Salzsäure schwach angesäuert und nun mit Aether etwa zehnmal ausgeschüttelt. Auf diese Weise wird noch nicht veränderter Aether, sowie ein Theil der verunreinigenden Nebenproducte entfernt. Nun wird kräftig mit Salzsäure angesäuert. Mit dem Chlorkalium fällt eine weißse flockige Säure aus. Dem Chlorkalium sowie der Mutterlauge werden die organischen Säuren durch Aether entzogen. Die von Salzsäure und Chlorkalium befreiten beiden Aetherauszüge werden mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt, um die Rückstände getrennt zu verarbeiten. Der Aetherauszug des Niederschlages hinterläßt einen festen Körper, der mit wenig hellbraunem Syrup verunreinigt ist. Der Aetherauszug der Mutterlauge hinterläßt einen hellgelben, zähen Syrup, der wiederholt mit Wasser eingedampft wird, um mit Wasserdampf flüchtige Verbindungen zu entfernen und alsdann nach zwei bis drei Tagen vollständig krystallisirt. Zur weiteren Reinigung wird die feste Säure, deren Schmelzpunkt bei 221° liegt, mit einer geringen Menge Aether versetzt, in welchem die reine Säure fast unlöslich ist. Der Aether nimmt den Syrup auf und die zurückbleibende weißse Säure zeigt bereits den richtigen Schmelzpunkt. In dem Rückstand des Aetherauszugs der Mutterlauge befindet sich neben der Säure vom Schmelzpunkt 221° noch eine Säure vom Schmelzpunkt 149° . Der erstarrte Syrup wird mit viel Aether versetzt, worauf sich der größte Theil auflöst, während von der bei 221°

schmelzenden Säure zurückbleibt. Der filtrirte Aetherauszug wird zur Trockne gebracht und der von neuem nach einiger Zeit erstarrte Rückstand auf porösen Thonplatten abgesaugt und aus Wasser umkrystallisirt. Immer noch hängen der so erhaltenen Säure Verunreinigungen an, die die Löslichkeit in Wasser sehr erhöhen. In dem Maße jedoch als die bei 149° schmelzende Säure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser reiner wird, löst sie sich schwerer und die ganz reine Säure ist auch in kochendem Wasser schwer löslich.

Aus 50 g Isodehydracetsäureäthyläther wurden erhalten :

13 g bei 221° schmelzender Säure.

2,5 g „ 149° „ „

Säure $C_{10}H_{12}O_4$ vom Schmelzpunkt 221° . — Diese Säure ist dem Isodehydracetsäureäthyläther isomer. Sie ist in Aether, Benzol, Chloroform und kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem Wasser löst sich die reine Säure ziemlich schwer und krystallisirt beim Erkalten in harten, durchsichtigen, glasglänzenden, prismatischen Nadeln, die bei 221° unter Zersetzung schmelzen. Aus dem Baryumsalz wird sie durch Salzsäure in weichen, atlasglänzenden Blättchen erhalten. Die Elementaranalysen gaben auf die Formel $C_5H_6O_2$ stimmende Werthe. Die Formel wurde verdoppelt, $C_{10}H_{12}O_4$, da eine Säure der Formel $C_5H_6O_2$ wohl nicht erst bei 221° schmelzen würde. Nimmt man für die Säure die Formel $C_{10}H_{12}O_4$ an, so ist sie zweibasisch. Von den Salzen wurden das Kalium-, Baryum-, Kupfer- und Silbersalz dargestellt und analysirt; ferner wurde der Methyläther bereitet.

1. 0,2240 g Substanz lieferten 0,5035 CO_2 und 0,1325 H_2O .

2. 0,2235 g „ „ 0,5027 „ „ 0,1217 „

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$	Gefunden	
		1.	2.
C	61,22	61,30	61,34
H	6,12	6,57	6,05
O	32,66	—	—
	100,00.		

Kaliumsalz, $C_{10}H_{10}O_4K_2$. — Die mit Kalilauge neutralisirte Säure hinterliefs beim Eindampfen auf dem Wasserbad das Kaliumsalz als hellgelb gefärbten Syrup, der sich auch in Alkohol leicht löst und aus dieser Lösung durch Aether nicht gefällt wird. Im Vacuumexsiccator trocknet der Syrup zu einer spröden, glasigen, sehr hygroskopischen Masse ein, die sich jedoch etwas erwärmt leicht pulvern läfst. Der Analyse wurde das bei 120 bis 130° bis zu constantem Gewicht getrocknete Salz unterworfen.

1. 0,1994 g Substanz lieferten 0,1195 K_2SO_4 .

2. 0,2000 g " " 0,1208 "

Berechnet für		Gefunden	
$C_{10}H_{10}O_4K_2$		1.	2.
K	26,68	26,88	27,08.

Baryumsalz, $C_{10}H_{10}O_4Ba + 4H_2O$. — Die Säure löst sich in überschüssigem Barytwasser leicht auf. Der überschüssige Baryt wurde mit Kohlensäure beseitigt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Aus der kalten concentrirten Lösung krystallisirt das leicht lösliche Baryumsalz in kugeligen Aggregaten, die aus harten weissen, centrisch gruppirten Nadeln bestehen.

Scheidet sich das Salz schon beim Einengen aus und man fährt mit dem Eindampfen fort, so enthält es weniger Krystallwasser (vgl. die Analyse 4 und 6).

Das lufttrockene aus der kalten Lösung krystallisirte Salz lieferte bei den Analysen folgende Werthe :

1. 0,2087 g Salz ergaben 0,1202 $BaSO_4$.

2. 0,2183 g " " 0,1258 "

3. 0,7068 g Substanz verloren bei 130 bis 140° bis zu constantem Gewicht getrocknet 0,1242 H_2O .

Berechnet für		Gefunden		
$C_{10}H_{10}O_4Ba + 4H_2O$		1.	2.	3.
Ba	33,99	33,86	33,88	—
H_2O	17,87	—	—	17,57.

4. 0,9018 g des in der Wärme ausgeschiedenen Salzes verloren bei 130° bis zu constantem Gewicht getrocknet 0,0875 H_2O .

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4Ba + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	9,81	4. 9,70.
5. 0,2227 g bei 130° getrocknetes Salz $C_{10}H_{10}O_4Ba + 4H_2O$ lieferten 0,1567 SO_4Ba .		
6. 0,2465 g des bei 130° getrockneten Salzes $C_{10}H_{10}O_4Ba + 2H_2O$ lieferten 0,1722 SO_4Ba .		

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4Ba$	Gefunden	
		5.	6.
Ba	41,39	41,37	41,08.

Bei einer Löslichkeitsbestimmung hinterliessen 1,9433 g der bei 20° gesättigten Lösung 0,3117 $C_{10}H_{10}O_4Ba$, bei 130° getrocknet. Folglich lösen 100 Th. Wasser 19,104 Th. wasserfreies Salz $C_{10}H_{10}O_4Ba$, d. h. 1 Th. $C_{10}H_{10}O_4Ba$ bedarf 5,24 Th. Wasser zu seiner Lösung bei 20°.

Kupfersalz, $C_{10}H_{10}O_4Cu + 3\frac{1}{2}H_2O$. — Das Kupfersalz wird aus der concentrirten Lösung des Baryumsalzes mit Kupferchloridlösung als apfelgrüner Niederschlag erhalten. Es ist nicht ganz unlöslich in Wasser und färbt sich an der Luft dunkelgrün.

1. 0,2020 g lufttrockenes Salz hinterliessen beim Glühen 0,0490 CuO .
2. 0,2018 g " " " " " 0,0490 "
3. 0,4629 g " " verloren bei 115° bis zu constantem Gewicht getrocknet 0,0912 H_2O .

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4Cu + 3\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden		
		1.	2.	3.
Cu	19,69	19,34	19,36	—
H_2O	19,69	—	—	19,70.

4. 0,1847 g wasserfreies Salz lieferten 0,0567 CuO .

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4Cu$	Gefunden
		4.
Cu	24,51	24,48.

Silbersalz, $C_{10}H_{10}O_4Ag_2$. — Das neutrale Silbersalz konnte nicht rein erhalten werden. Die ersten vier Analysen beziehen sich auf Silbersalz von Säure $C_{10}H_{12}O_4$ verschiedener Darstellung; gefällt mit Silbernitratlösung aus der Lösung des Ammonsalzes der Säure. Zu den beiden letzten Analysen

diente Silbersalz, welches durch Fällung des leicht löslichen Calciumsalzes mit Silbernitratlösung bereitet worden war. Stets wurde das Silbersalz, das einen ziemlich lichtempfindlichen, voluminösen Niederschlag darstellt, mit Wasser sorgsam ausgewaschen, dann der Reihe nach mit Alkohol und Aether behandelt, schliesslich im Vacuumexsiccator getrocknet.

1. 0,2025 g Salz lieferten 0,1010 Ag.

2. 0,2267 g " " 0,1180 "

3. 0,2368 g " " 0,1222 "

4. 0,2583 g " " 0,1332 "

5. 0,2027 g " " 0,1000 "

6. 0,2032 g " " 0,1000 "

Berechnet für			Gefunden					
$C_{10}H_{10}O_4Ag_2$	$C_{10}H_{10}O_4Ag_2 + H_2O$		1.	2.	3.	4.	5.	6.
Ag 52,68	50,23		49,88	49,85	51,60	51,56	49,38	49,21.

Methyläther, $C_{10}H_{10}O_4(CH_3)_2$. — Der Methyläther der Säure $C_{10}H_{12}O_4$ wurde aus dem Silbersalz mit Jodmethyl bereitet. Die Reaction geht schon in der Kälte vor sich und zwar so heftig, dass das Jodmethyl mit Aether verdünnt werden muss, sie wurde im geschlossenen Rohr bei 100° zu Ende geführt. Die Aetherauszüge des Jodsilbers hinterliessen nach dem Reinigen durch Schütteln mit Sodalösung und dem Abdestilliren des Aethers, sowie des überschüssigen Jodmethyls den neuen Ester in schönen Krystallen, die mit einem braunen intensiv riechenden Oel verunreinigt waren. Abgepresst und aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt, erhält man den Ester in kräftigen, durchsichtigen, wasserhellen prismatischen Säulen; sein Schmelzpunkt liegt bei 71° .

Der Methylester ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol, durch Petroläther wird er aus diesen Lösungen gefällt. Er besitzt einen schwachen Geruch nach Camillen.

1. 0,2125 g Substanz lieferten 0,5001 CO_2 und 0,1460 H_2O .

2. 0,2178 g " " 0,5127 " " 0,1392 "

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4$	Gefunden	
		1.	2.
C	64,29	64,18	64,20
H	7,14	7,63	7,10
O	28,57	—	—
<hr/>			
100,00.			

0,2 g des Esters lieferten mit 0,3 KOH in 1 cbcm Wasser auf dem Wasserbad erwärmt 0,15 statt 0,174 g der ursprünglichen, bei 221° unter Zersetzung schmelzenden Säure.

Säure, $C_8H_{10}O_3$, vom Schmelzpunkt 149°. Die wie oben beschrieben gewonnene reine Säure krystallisirt aus Wasser in feinen weissen, netzartig verstrickten Nadelchen, die bei 149° schmelzen. Die reine Säure ist in kochendem Wasser schwerer löslich als die bei 221° schmelzende Säure. In Alkohol ist sie sehr leicht, in Aether und Chloroform leicht löslich und wird aus letzteren Lösungsmitteln mit Petroläther wieder gefällt. Die Säure schmilzt ohne merkliche Zersetzung; über ihren Schmelzpunkt erhitzt, beginnt sie sich unter Bräunung bei etwa 160° zu zersetzen.

Die Analysen der Säure und ihrer Salze führten zu der Formel $C_8H_{10}O_3$.

- 0,1653 g Substanz lieferten 0,3758 CO_2 und 0,1026 H_2O .
- 0,1885 g " " 0,4305 " " 0,1132 "

	Berechnet für $C_8H_{10}O_3$	Gefunden	
		1.	2.
C	62,34	62,00	62,28
H	6,49	6,89	6,67
O	31,17	—	—
<hr/>			
100,00.			

Die Säure $C_8H_{10}O_3$ ist einbasisch und bildet mit einem Aequivalent Metall Salze, von denen das Baryum- und das Silbersalz untersucht wurden.

Baryumsalz, $(C_8H_9O_3)_2Ba + 2H_2O$. — Das Baryumsalz ist schwer löslich in Wasser. Durch Behandeln der Säure mit klarem Barytwasser unter Kohlensäureausschluss

dargestellt, rasch filtrirt und abgesaugt, wurde es in Form eines aus weissen Nadelchen bestehenden krystallinischen Pulvers erhalten.

1. 0,2100 g lufttrockenes Salz lieferten 0,1005 BaSO₄.
2. 0,1810 g " " " 0,0878 BaSO₄.
3. 0,7576 g " " verloren bei 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,0550 H₂O.

Berechnet für (C ₈ H ₉ O ₃) ₂ Ba + 2H ₂ O		Gefunden		
		1.	2.	3.
Ba	28,60	28,14	28,51	—
H ₂ O	7,53	—	—	7,26.

4. 0,1774 g wasserfreies Salz lieferten 0,0920 BaSO₄.

Berechnet für (C ₈ H ₉ O ₃) ₂ Ba		Gefunden
		4.
Ba	30,93	30,50.

Zur Löslichkeitsbestimmung wurde das Baryumsalz eine halbe Stunde lang mit Wasser gekocht, und heiss filtrirt. Das Filtrat schied beim Erkalten nichts aus. 40,4208 g der durch Kochen bereiteten gesättigten und dann erkalteten Lösung hinterliessen 0,0740 g wasserfreies Salz. Also bedürfen 0,1834 Th. Salz 100 Th. Wasser zur Lösung. Beiläufig möge folgende Beobachtung erwähnt werden. Als das Baryumsalz längere Zeit in kaltem Wasser suspendirt war, schieden sich beim Eindampfen der filtrirten Lösung plötzlich beträchtliche Mengen Baryumsalz aus. Offenbar bilden sich auch hier Salze mit verschiedenem Krystallwassergehalt.

Silbersalz, C₈H₉O₃Ag. — Das Silbersalz wurde durch doppelten Austausch aus dem Ammoniumsalz mittelst Silbernitrat als weisser, käsiger, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag erhalten. Mit Wasser, Alkohol und Aether sorgfältig gewaschen und im Exsiccator getrocknet lieferte es gut auf die Formel C₈H₉O₃Ag stimmende Werthe :

1. 0,1840 g Substanz lieferten 0,0755 Ag.
2. 0,1896 g " " 0,0780 "

	Berechnet für $C_8H_8O_4Ag$	Gefunden	
		1.	2.
Ag	41,88	41,03	41,14.

Mit der Homomesaconsäure hat diese Säure nur den Schmelzpunkt gemein, sonst ist sie in jeder Hinsicht von ihr verschieden. Die Versuche zur Gewinnung der Homomesaconsäure gaben wir schliesslich auf, da sie uns zu viel Isodehydracetsäureäthyläther gekostet hätten. Auch die neuen Säuren haben wir bis jetzt nicht eingehender untersucht, so dass wir keine irgendwie begründeten Ansichten über ihre Constitution aussprechen können. Die Säure $C_{10}H_{12}O_4$ hat die Zusammensetzung einer Dimethyldihydrophthalsäure, zu ihrer Bildung sind offenbar die Trümmer von zwei Molekülen Isodehydracetsäureäther verwendet worden. Die Säure $C_8H_{10}O_3$ könnte eine der denkbaren Methyluvinsäuren sein.

III. Die Einwirkung von Ammoniak auf Mesitenlacton und Isodehydracetsäureäthyläther.

Das Mesitenlacton formulirt Hantzsch als δ -Lacton auf Grund folgender Betrachtung *) : „Die leichte Bildung der Säure aus dem Lacton schon in wässriger Lösung und durch Wasseraufnahme aus feuchter Luft kennzeichnet das letztere, zufolge der schönen Untersuchungen von Fittig (diese Annalen **216**, 26), unzweifelhaft als ein sogenanntes δ -Lacton, in welchem das zur Entstehung des Lactonringes nothwendige alkoholische Hydroxyl sich an dem, vom Carboxyl aus gerechnet, vierten (δ) Kohlenstoffatom befindet, während bei den gewöhnlichen, viel stabileren γ -Lactonen nur drei Kohlenstoffatome zwischen dem Carboxyl und dem die Lactonbildung veranlassenden Hydroxyl stehen.“ Dem gegenüber liefse sich einwenden, dass die γ -Lactone keineswegs alle gleich schwer Wasser aufnehmen. Wie bei den Anhydriden der zweibasischen Säuren, so hängt

*) a. a. O. S. 21.

auch bei den γ -Lactonen und den δ -Lactonen die Leichtigkeit der Wasseraufnahme sehr wesentlich von der Art der Bindung der Kohlenstoffatome des Lactonringes, sowie von den Atomgruppen ab, die mit diesen Kohlenstoffatomen in Bindung sind. So wenig wie zwischen den Anhydriden der γ - und der δ -Dicarbonsäuren ein principieller Unterschied stattfindet bezüglich der Wasseraufnahme, so wenig ist zwischen den γ - und den δ -Lactonen ein solcher Unterschied vorhanden. Man kann demnach aus dem Verhalten eines Lactons gegen Wasser nicht mit Sicherheit schließen, ob es ein γ - oder ein δ -Lacton ist. Fast zu derselben Zeit, zu welcher Hantzsch die Lactonnatur der Isodehydracetsäure erkannte, ist durch v. Pechmann*) die Cumalinsäure entdeckt und bald darauf durch v. Pechmann und Welsh**) diese letztere Lactonsäure in die entsprechende Lactamsäure mittelst Ammoniak umgewandelt worden. Das dem Mesitenlacton entsprechende Lactam lehrte Hantzsch in dem Pseudolutidostyryl***) kennen, das er demgemäß auch als Mesitenlactam bezeichnet. Er versuchte sowohl das Mesitenlacton als auch Isodehydracetsäure und Isodehydracetsäureäther in die entsprechenden Lactame mittelst Ammoniak zu verwandeln, aber es gelang ihm nicht die Reaction bei diesen Substanzen mit dem gewünschten Erfolg durchzuführen. Hantzsch macht hierzu die Bemerkung: „Angesichts der Indifferenz dieser zweifellos lactonartigen Verbindungen gegen Ammoniak und Aminbasen dürfte es daher zweifelhaft sein, ob die von v. Pechmann und Welsh entdeckte, höchst interessante Bildung von Pyridinderivaten aus Cumalinsäure durch Ammoniak und Amine auf Grund der — übrigens ja auch mit Vorbehalt aufgestellten —

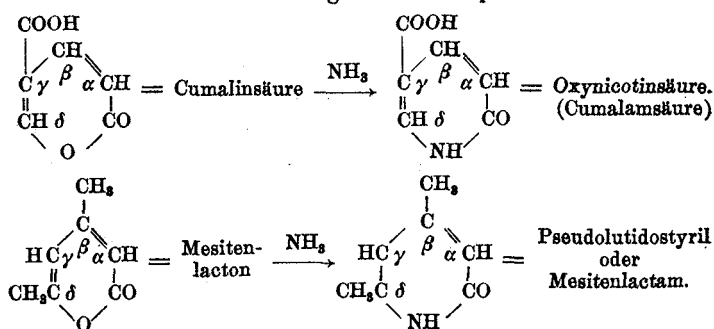
*) Ber. der deutsch. chem. Ges. **17**, 936.

) Daselbst **17, 2386; vgl. v. Pechmann, daselbst **18**, 317.

***) Daselbst **17**, 1019, 2903.

Strukturformel dieser Säure zu erklären ist. Letztere würde als δ -Lactonsäure in nächster Beziehung zu den hier berührten Körpern, speciell zur Isodehydracetsäure, stehen und damit scheint das total verschiedene Verhalten beider nicht ohne weiteres vereinbar zu sein.“

Wir sahen in dem glatten Uebergang der Cumalinsäure in ein Lactam, welches einen aus 5 Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom bestehenden Ring enthielt, ein weiteres Argument für die Richtigkeit der Cumalinsäureformel, die wir hierdurch für experimentell weit besser begründet hielten, als die Formeln des Mesitenlactons und der Isodehydracetsäure. Wir beschlossen daher zunächst die Einwirkung von Ammoniak auf das Mesitenlacton noch einmal zu untersuchen und es gelang in der That schliesslich die Bedingungen aufzufinden, unter denen dasselbe quantitativ in Pseudolutidostyryl übergeht. Damit ist die von Hantzsch aufgestellte Formel für das Mesitenlacton so sicher begründet, wie die Formel der Cumalinsäure durch die Umwandlung in das entsprechende δ -Lactam.



A. Einwirkung von Ammoniak auf Mesitenlacton.

Versuch 1. Mesitenlacton wurde, wie es v. Pechmann und Welsh für die Cumalinsäure vorschreiben, mit einem Ueberschuss einer 15 procentigen wässerigen Ammoniaklösung in der Kälte versetzt und nach vollständiger Auflösung zwölf

Stunden sich selbst überlassen. Nachdem Wasser und Ammoniak durch Erwärmen auf dem Wasserbad entfernt, wurde der Rückstand mit Aether behandelt. Der Aether liefs eine geringe Menge einer bei 176° schmelzenden Substanz zurück, die aus Wasser in den für das Pseudolutidostyryl charakteristischen verfilzten, weichen, weissen Nadeln krystallisirt. Der gröfste Theil des angewendeten Lactons war unverändert geblieben.

Versuch 2. Durch das geschmolzene und auf eine Temperatur von 60° erhitze Lacton wurde 12 Stunden lang sorgfältig getrocknetes Ammoniak geleitet. Hierauf hinterliefs das Reactionsproduct bei der Destillation unter stark vermindertem Druck eine so geringe Menge Pseudolutidostyryl, dafs nur gerade der Schmelzpunkt 176° der einmal aus Wasser umkrystallisirten Substanz bestimmt werden konnte. Fast alles angewandte Lacton wurde unverändert zurückgewonnen.

Versuch 3. In 15 g auf 100° erhitztes Mesitenlacton wurde 20 Stunden lang ein trockener Ammoniakstrom geleitet. Unter diesen Umständen war eine Wasserabspaltung ganz deutlich wahrnehmbar. Bei der nach Beendigung des Versuchs vorgenommenen Destillation unter stark vermindertem Druck wurden 13 g Mesitenlacton zurückgewonnen. Der Rückstand lieferte 0,5 reines Pseudolutidostyryl. Durch diesen Versuch war der Weg zu dem Ziel so deutlich gezeigt, dafs dasselbe durch Versuch 4 erreicht werden konnte.

Versuch 4. In 15 g auf 150 bis 160° erhitztes Mesitenlacton wurden 14 bis 15 Stunden lang ein Strom trockenes Ammoniak eingeleitet, bis die anfangs flüssige Masse so fest geworden war, dafs durch das Zuleitungsrohr kein Ammoniak mehr dringen konnte. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck gingen bei 245° 4,5 g unverändertes Mesitenlacton über, dann stieg das Thermometer rasch und bei 306°

destillirten constant 8,5 g reines Pseudolutidostyryl über, fast ohne Rückstand.

In einer ganz anderen, aber nicht weiter verfolgten Richtung wirkt alkoholisches Ammoniak auf Mesitenlacton ein. Auch hierbei bildet sich allerdings eine geringe Menge Pseudolutidostyryl, aber neben diesem entsteht durch eine andere Wirkungsart des Ammoniaks eine leicht veränderliche Verbindung, die wir nicht in reinem Zustand unter Händen hatten. Wir behalten uns vor, später diese Reaction genauer zu bearbeiten und begnügen uns für jetzt mit folgenden Angaben :

Versuch 1. 10 g Mesitenlacton wurden mit einem starken Ueberschufs von alkoholischem Ammoniak während 10 Stunden erhitzt. Bei dem Erkalten erfüllte sich die Flüssigkeit mit Krystallen von carbaminsaurem Ammonium. Letzteres wurde an seinem bei 56° liegenden Schmelzpunkt, sowie an dem Verhalten seiner wässerigen Lösung gegen Chlorcalciumlösung erkannt, seine Menge betrug 4 g.

Das Filtrat hinterließ bei der Destillation im Wasserstoffstrom einen braunen, bald erstarrenden Syrup, aus welchem Aether das gebildete Pseudolutidostyryl abschied, während eine neben ihm entstandene flüssige, leicht veränderliche Verbindung von basischem Charakter von dem Aether aufgenommen wurde, die noch nicht näher untersucht ist.

Versuch 2. Mesitenlacton wurde mit einem starken Ueberschufs von alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Auch hier vollzieht sich, aber sehr langsam, die Abscheidung von carbaminsaurem Ammoniak. Auf dieselbe Weise wie bei Versuch 1 wurde die Entstehung von Pseudolutidostyryl festgestellt, sowie die Bildung des noch zu untersuchenden Nebenproductes.

Die Eigenschaften des Pseudolutidostyryls sind bereits von Hantzsch angegeben und haben wir seinen Angaben nichts Wesentliches hinzuzufügen. Die Analysen des aus Mesitenlacton gewonnenen Pseudolutidostyryls lieferten folgende Werthe :

- I. 0,1979 g Substanz ergaben 0,4937 CO₂ und 0,1430 H₂O.
 II. 0,1858 g „ „ 0,4662 CO₂ „ 0,1284 H₂O.
 III. 0,3322 g „ „ 32,0 cbcm N unter 745 mm bei 10°.

	Berechnet für C ₇ H ₉ NO	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	68,29	68,04	68,43	—
H	7,32	8,02	7,67	—
N	11,38	—	—	11,30
O	13,01	—	—	—
	100,00.			

Ferner wurde das Platinchlorid-Doppelsalz des Pseudolutidostyrils dargestellt und analysirt. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, es krystallisirt aus alkoholischer Lösung beim Verdunsten derselben im Vacuumexsiccator in großen, dunkel orange gefärbten, durchsichtigen Krystallen. Die Platin- und Chlorbestimmung wurde nach der von Wallach *) empfohlenen Methode ausgeführt.

0,3436 g Substanz lieferten 0,1000 Pt und 0,4544 AgCl.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O ₂ PtCl ₆	Gefunden
Pt	29,68	29,10
Cl	32,44	32,71
C	25,66	—
H	3,05	—
O	4,89	—
N	4,28	—
	100,00.	

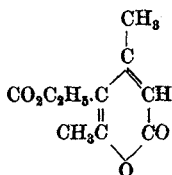
B₁. Einwirkung von Ammoniak auf Isodehydracetsäureäther in der Wärme.

Nachdem so die Bedingungen ermittelt worden waren, unter denen Mesitenlacton in sein Lactam, das Pseudolutidostyryl, übergeht, wurde Isodehydracetsäureäther mit trockenem gas-

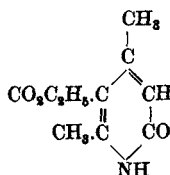
*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 114, 753.

förmigem Ammoniak behandelt. Wässriges Ammoniak hatte bereits Hantzsch auf den Isodehydracetsäureäther einwirken lassen und so ein Product bekommen, auf das wir später zurückkommen werden.

Denkt man sich im Isodehydracetsäureäther den Lactonsauerstoff durch eine Imidogruppe ersetzt, so würde man zu einem Carboxäthylpseudolutidostyryl kommen müssen.



Isodehydracetsäureäther.



Carboxäthylpseudolutidostyryl.

Nun hat N. Collie *) durch Condensation von Amidoacetessigäther oder besser β -Amidocrotonsäureäther zwei isomere Aether der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ erhalten; der eine schmilzt bei 137° , der andere bei 165° . Beide Aether liefern beim Verseifen die ihnen entsprechenden Säuren, beide Säuren geben beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure das Pseudolutidostyryl von Hantzsch. Collie ist der Ansicht, dafs eine der beiden Substanzen als Carboxäthyläther des Pseudolutidostyryls aufzufassen sei, aber welche, vermochte er nicht festzustellen.

Es liefs sich hoffen, dafs nach den mit dem Mesitenlacton erhaltenen Resultaten die Einwirkung von Ammoniak auf Isodehydracetsäureäther diese Frage entscheiden helfen würde.

Versuch 1. Trockenes Ammoniak wurde zunächst bei gewöhnlicher Temperatur in den Isodehydracetsäureäthylester eingeleitet und wirkte sofort unter Wärmeentwicklung ein. Nach wenigen Minuten wurde das Reactionsproduct zähflüssig, so dafs die Temperatur auf 100° gesteigert werden mufste,

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 445.

um die Masse zu verflüssigen. Nach weiterem anderthalbstündigem Einleiten von Ammoniak erstarrte das Product der Reaction auch bei 100° zu einer festen Masse, und carbaminsaures Ammonium war in die Vorlage sublimirt. Die Temperatur mußte auf 140° gesteigert werden, damit die Masse flüssig blieb und sich die Reaction zu Ende führen liefs. Das beim Erkalten erstarrte Reactionsproduct hinterliefs beim Behandeln mit Aether einen festen Körper, der aus heifsem Wasser in feinen, bei 137° schmelzenden Nadelchen erhalten wurde. Von demselben Körper wurde beim Einengen der ätherischen Mutterlauge noch ein Theil gewonnen. Die letzten Reste der Mutterlauge enthielten eine geringe Menge einer braunen Flüssigkeit, aus der bis jetzt keine reine Verbindung herausgearbeitet werden konnte.

Versuch 2. 5 g Isodehydracetsäureäthyläther wurden $5\frac{1}{2}$ Stunden auf 150 bis 160° erhitzt, während ein Strom von gut getrocknetem Ammoniak hindurchging. Wasser destillirte ab, etwas carbaminsaures Ammonium sublimirte, und beim Erkalten erstarrte die ganze Masse. Wie vorher beschrieben verarbeitet, ergaben sich 2 g reines bei 137° schmelzendes Reactionsproduct, 0,7 g braunes Oel, 0,3 unveränderter Isodehydracetsäureäther.

Die bei 137° schmelzende Substanz erwies sich als identisch mit der einen der beiden von N. Collie aus dem β -Amidocrotonsäureäther erhaltenen Verbindungen.

0,1853 g Substanz ergaben 0,4181 CO_2 und 0,1170 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NO}_2$	Gefunden
C	61,54	61,54
H	6,67	7,01
N	7,18	—
O	24,61	—

Beim Erwärmen mit concentrirter, wässeriger Kalilauge löst sich der bei 137° schmelzende Körper auf. Aus dieser

Lösung wird mit Salzsäure die ihm entsprechende Säure gefällt. Die letztere wandelt sich, bei 275° beginnend, unter Abspaltung von Kohlensäure glatt in Pseudolutidostyryl vom Schmelzpunkt 176° um.

Durch die Bildung der bei 137° schmelzenden Substanz aus Isodehydracetsäureäther ist dieselbe als der diesem Lactonsäureäther entsprechende Lactamsäureäther erkannt, man würde sie daher auch als Caroxäthylmesitenlactam bezeichnen können.

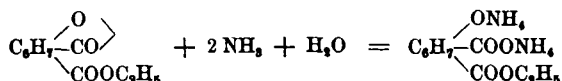
Also auch der Isodehydracetsäureäther reagirt in der Wärme zum größten Theil ganz analog wie das Mesitenlacton.

B₂. Ammoniak auf Isodehydracetsäureäther in der Kälte.

Oben wurde bereits erwähnt, daß Hantzsch die Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Isodehydracetsäureäthyläther untersuchte. Hantzsch hebt hervor, daß der Isodehydracetsäure- oder Mesitenlactoncarbonsäureäther Ammoniak gegenüber ein höchst charakteristisches Verhalten zeige. Es bilde sich nämlich beim Einleiten von Ammoniak in die Lösung des Aethers in 96 procentigem Alkohol eine Verbindung, die in blendend weißen, atlasglänzenden Blättern auskrystallisirte und als „basisches Ammonsalz des Isodehydracetsäureäthers“ zu betrachten sei.

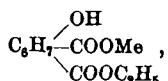
Als es sich nun darum handelte, den auf einem neuen Weg synthetisch gewonnenen Isodehydracetsäureäther mit dem nach der Methode von Hantzsch dargestellten zu identificiren, schien uns das charakteristische in der Kälte entstehende s. g. „basische Ammonsalz der Oxymesitendicarbonsäure“ zu diesem Zweck besonders geeignet.

Hantzsch stellt sich das basische Ammonsalz unter Sprengung des δ -Lactonringes des Mesitenlactoncarbonsäureäthers nach folgender Gleichung entstanden vor :

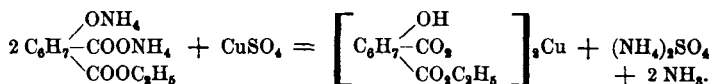


„Dieses eigenthümliche Salz ist durch die Leichtigkeit, mit der es sein gesamtes Ammoniak wieder verliert und sich in den Aether zurückverwandelt, bemerkenswerth.“ Uebersättigt man die wässerige Lösung des Ammonsalzes unter Vermeidung jeglicher Erwärmung mit Salzsäure, so erhält man durch Ausschütteln mit Aether die bei 76° schmelzende Oxymesitensäure, die sehr leicht wieder in den Isodehydracetsäure- oder Mesitenlactoncarbonsäureäther übergeht.

Wenn schon die Formel des basischen Ammonsalzes eine sehr ungewöhnliche war, so sind die Angaben über die Salz- bildung aus ihm noch viel merkwürdiger. „Aufser dem er- wählten basischen Ammonsalz bildet die Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$ nur Salze der Formel



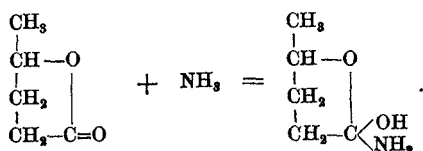
selbst wenn man solche, was am bequemsten ist, durch Doppelzersetzung des Ammoniumsalzes mit Salzen von Schwer- metallen darstellt.“ „Genauer untersucht wurden das Kupfer- und Bleisalz, welche beide mit 1 Mol. H_2O krystallisiren und beim Erhitzen vor der Zersetzung schmelzen.“ Die Art der Salz- bildung ist nun etwas auffällig. Stellt man sich die Bil- dung des Kupfersalzes durch eine Umsetzungsgleichung dar, so wird dies einleuchten :



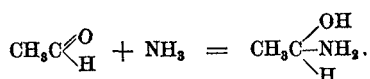
Was wird aus den zwei Ammoniakmolekülen, die hier nothwendig auf der rechten Seite der Gleichung erscheinen? Sie sollten Kupferoxydhydrat abscheiden. Hätte das abge- schiedene Kupfersalz der Oxymesitendicarbonsäure als Ver-

unreinigung Kupferoxydhydrat enthalten, so wäre dies bei der Analyse sehr merkbar geworden. Da jedoch die Analysen gut auf oxymesitensaures Kupfer stimmen, so lag der Gedanke nahe, daß das zweite Ammoniakmolekül in dem Reactionsproduct der Kupferlösung auf das s. g. basische Ammoniumsalz noch vorhanden sein müsse.

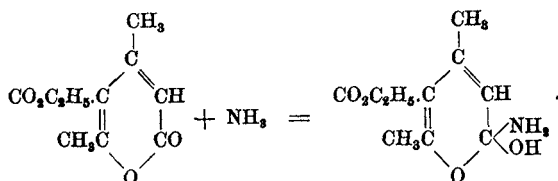
Diese Ueberlegung rief Zweifel an der Richtigkeit der Auffassung der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Isodehydracetsäureäthyläther wach. Der eine von uns legte in der vorstehenden Abhandlung: „Ueber die Amin- und Anilsäuren der Fumarsäure und der Maleinsäure“ seine Auffassung der interessanten Einwirkungsproducte von Ammoniak auf γ -Lactone dar. Er sieht dieselben an als entstanden durch Addition von Ammoniak an das CO der γ -Lactone z. B. :



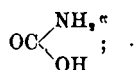
Wenn diese Ansicht richtig ist, würde Ammoniak auf γ -Lactone ähnlich wirken wie auf Aldehyd :



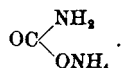
Ueberträgt man diese Auffassung auf die δ -Lactone, so würde man aus Isodehydracetsäureäther und Ammoniak zunächst folgende Verbindung erhalten müssen :



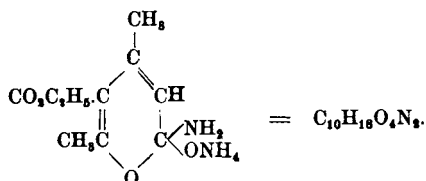
Dafs derartig constituirte Substanzen einen sauren Charakter haben können, beweist die Carbaminsäure :



sie addirt Ammoniak und geht in das carbaminsaure Ammonium über :



Verhielte sich das Product der Addition von einem Molekül Ammoniak an den Isodehydracetsäureäthyläther gegen ein zweites Molekül Ammoniak analog der Carbaminsäure, so würde man ein Ammoniumsalz erhalten von der Formel :



Das basische Ammoniumsalz enthält ein Molekül Wasser mehr, es hat die empirische Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$.

Zu seiner Darstellung wurde aber auch kein absoluter, sondern 96 procentiger Alkohol angewendet. Es schien daher angezeigt, den Versuch zu wiederholen mit der Abänderung, dafs der Isodehydracetsäureäthyläther (2 g) in absolutem Alkohol (4 cbcm) und absolutem Aether (40 cbcm) gelöst, und in dieser Lösung mit sorgfältig getrocknetem Ammoniak zusammengebracht wurde unter Ausschluss von Feuchtigkeit der Luft. Schon nach kurzem Einleiten des Ammoniaks fiel ein körniges, weifses Pulver aus, welches schnell abfiltrirt, abgesaugt, mit Aether gewaschen und eine Viertelstunde im Vacuumexsiccator getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 2,2 g. Die neue Substanz schmilzt bei 104° unter Ammoniakentwicklung und Rückbildung des Isodehydracetsäureäthers. Die Verbrennung lieferte auf die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ stimmende Werthe :

1. 0,2163 g Substanz lieferten 0,4135 CO₂ und 0,1640 H₂O.
2. 0,2023 g " " 0,3853 " " 0,1485 "
3. 0,3642 g " " 38,5 cbcm Stickstoff bei 19° unter
753 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden		
C ₁₀ H ₁₈ O ₄ N ₂		1.	2.	3.
C	52,17	52,14	51,94	—
H	7,83	8,42	8,15	—
O	27,83	—	—	—
N	12,17	—	—	12,03
<hr/> 100,00.				

Löst man dieses Ammoniakadditionsproduct in Wasser, so verwandelt sich das körnige Pulver, bevor es in Lösung geht, in glänzende Schüppchen. Die concentrirte Lösung ergab mit einer möglichst säurefreien Kupferchloridlösung versetzt einen in feuchtem Zustand dunkelgrün aussehenden, krystallinischen Niederschlag, der gut ausgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet wurde. Bei der qualitativen Prüfung liefs sich leicht Stickstoff in Form von Ammoniak aus dem Niederschlag abscheiden.

0,3380 g Substanz lieferten 16 cbcm Stickstoff bei 20° und unter 758 mm Druck.

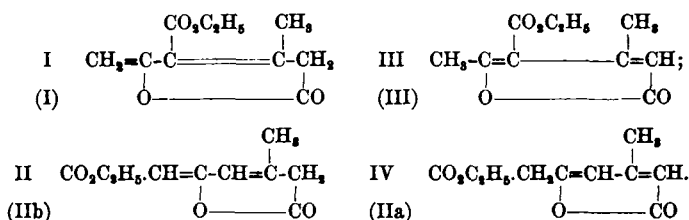
Berechnet für	Gefunden
(C ₁₀ H ₁₄ O ₄ N) ₂ Cu + H ₂ O	
5,55	5,40.

Nur im Vorübergehen ist das Einwirkungsproduct von Ammoniak auf Isodehydracetsäureäther in trockenem Alkohol und Aether untersucht worden, wir behalten uns vor die dabei gemachten Erfahrungen genauer zu verfolgen und zu verallgemeinern. Jetzt schon können wir den obigen Angaben hinzufügen, dafs auch der Isodehydracetsäuremethyläther in gleicher Weise in einer Lösung von trockenem Alkohol und trockenem Aether mit trockenem Ammoniak behandelt wie der Isodehydracetsäureäthyläther ein festes Ammoniakadditionsproduct liefert, das bei etwa 100° schmilzt und unter Ammo-

niakabspaltung wieder in den bei 67° schmelzenden Isodehydracetsäuremethylläther übergeht.

IV. Neue Synthese der Isodehydracetsäureester.

In der Schlussbetrachtung seiner Abhandlung : „Die Condensationsproducte des Acetessigesters“ erörtert Hantzsch *) die verschiedenen Möglichkeiten der Condensation zweier Acetessigäthemoleküle unter Abspaltung von einem Molekül Wasser und einem Molekül Alkohol. Wir stellen die Formeln I, IIa, IIb und III neben einander, nehmen aber in IIa eine Verschiebung der Bindungen $-\text{C}=\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$ in $-\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}$ an, dann haben wir folgende vier Formeln, von denen sich je zwei entsprechen :

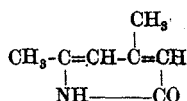


Die eingeklammerten römischen Zahlen beziehen sich auf die Abhandlung von Hantzsch. Für das Mesitenlacton, welches durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Isodehydracetsäure entsteht, hätten wir demnach folgende Formeln in Betracht zu ziehen :

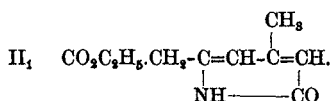
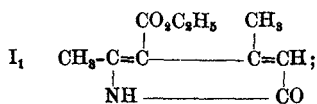


Da es uns nun gelang das Mesitenlacton in Pseudolutidostyryl umzuwandeln, für welches Hantzsch die Formel :

*) a. a. O. S. 38.



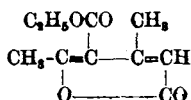
bewiesen hat, so kommt für Mesitenlacton die Formel I nicht mehr in Betracht und wenn man die Annahme von Umlagerungen möglichst ausschließt, so fallen für Isodehydracetsäureäther die Formeln I und II weg, es bleiben nur III und IV übrig. Denkt man sich in diesen Formeln den Lactonsauerstoff durch Imid ersetzt, so kommt man zu zwei isomeren Mesitenlactamcarbonsäureäthern von den Formeln :



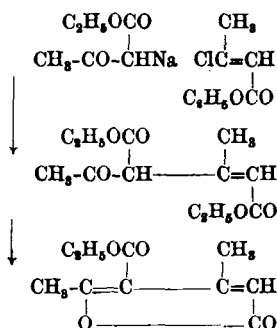
Wir haben uns seither schon der Formel III für den Isodehydracetsäureäther bedient, obwohl sie durch die Umwandlung des Mesitenlactons in Mesitenlactam oder Pseudolutidostyryl keineswegs gegenüber Formel IV als die bessere erwiesen zu betrachten ist, und wir haben dem aus Isodehydracetsäureäther mit Ammoniak entstehenden, bei 137° schmelzenden Lactam die Formel I₁ zugeschrieben. Dieses Lactam ist identisch mit dem einen der beiden von N. Collie aus dem Amidoacetessigäther (Imidobuttersäure- oder β-Amidocrotonsäureäther) erhaltenen isomeren Aethern, die beide in das Pseudolutidostyryl von Hantzsch übergeführt werden können. Wenn dem bei 137° schmelzenden Mesitenlactamcarbonsäureäther die Formel I₁ zukommt, so dürfte man dem bei 165° schmelzenden isomeren Aether vielleicht die Formel II₁ zuschreiben. So würde es erklärlich, dafs die aus beiden Condensationsproducten des s. g. Amidoacetessigäthers er-

haltenen Säuren beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung dasselbe Pseudolutidostyryl liefern.

Von der Annahme ausgehend, daß die Formel III des Isodehydracetsäureäthyläthers :



am meisten für sich habe, wurde daher nach einer für diese Formel beweisenden Synthese gesucht, indem wir auf Natriumacetessigäther den β -Chlorisocrotonsäureäther einwirken ließen :



Die β -Chlorisocrotonsäureäther wurden bereitet, indem man aus der Isocrotonsäure mit Phosphorpentachlorid das Chlorid und daraus mit Aethylalkohol, sowie mit Methylalkohol den β -Chlorisocrotonsäureäthyläther, bezw. den β -Chlorisocrotonsäuremethyläther darstellte.

Versuch 1. — 11 g Acetessigsäureäthyläther wurden in einer beträchtlichen Menge wasserfreien Benzols gelöst, und in diese Lösung 2 g Natrium geprefst. Nach vollendeter Bildung des Natriumacetessigäthyläthers fügte man 11 g β -Chlorisocrotonsäureäthyläther hinzu und kochte die Reaktionsflüssigkeit drei Tage am Rückflusskühler. Der Natriumacetessigäthyläther verschwand allmählich, während sich Chlornatrium abschied. Als sich die Abscheidung des Kochsalzes nicht mehr wesentlich zu vermehren schien, wurde das Benzol abdestillirt, der

letzte Rest durch Erhitzen im Paraffinbad auf 130° verjagt und die rückständige feste braune Masse mit Wasser behandelt. Hierbei blieb ein braunes Oel ungelöst, das sich mit Aether aufnehmen liefs. Die ätherische Lösung wurde erst mit Natriumcarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach Verdampfen des Aethers unter stark vermindertem Druck destillirt. Das Destillat bestand zum gröfsten Theil aus β -Chlorisocrotonsäureäthyläther und Acetessigsäureäthyläther. Der zwischen 157 und 180° unter etwa 10 mm Druck siedende Theil lieferte bei nochmaliger Destillation 2 g einer bei 160 bis 170° unter etwa 10 mm übergelenden Flüssigkeit, die fast reiner Isodehydracetsäureäther war, was ihr Verhalten gegen wässeriges Ammoniak bestätigte.

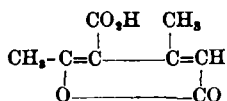
Versuch 2. — Der Isodehydracetsäuremethyläther ist ein fester, gut krystallisirender Körper, er ist daher besonders geeignet zum Nachweis der Isodehydracetsäure. Zu seiner synthetischen Gewinnung wurden 20 g Acetessigsäuremethyläther in überschüssigem, wasserfreiem Benzol mit 3,8 g Natriumdrath in die Natriumverbindung übergeführt und nun 20,5 g β -Chlorisocrotonsäuremethyläther hinzugegeben. Nach 10tägigem Kochen wurde das Reactionsproduct genau wie bei Versuch 1 bearbeitet und bei der ersten Destillation unter etwa 11 mm Druck eine bei 155 bis 200° siedende farblose Flüssigkeit erhalten, die beim Abkühlen krystallinisch erstarrte. Durch Wiederholung der Destillation wurden 4 g einer unter 11 mm bei 163 bis 172° siedenden Flüssigkeit erhalten, die in der Vorlage zu prachtvollen Nadeln erstarrte. Aus Aether krystallisirte der Isodehydracetsäuremethyläther in zolllangen, bei 67° schmelzenden Nadeln. Die Analyse ergab gut auf die Formel $C_9H_{10}O_4$ stimmende Werthe :

0,2385 g Substanz lieferten 0,5195 CO_2 und 0,1235 H_2O .

	Berechnet für $C_9H_{10}O_4$	Gefunden
C	59,34	39,40
H	5,50	5,75
O	35,16	—
	<hr/> 100,00.	

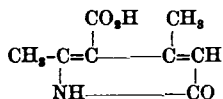
Die Verallgemeinerung dieser neuen Synthese der Isodehydracetsäureäther behalten wir uns vor, indem wir hoffen, auf diesem Weg die Zahl der spärlich bekannten δ -Lactone zu vermehren.

Durch diese Synthese ist zwischen den beiden wahrscheinlichsten Formeln für die Isodehydracetsäure zu Gunsten der von Hantzsch angenommenen Isodehydracetsäureformel entschieden :



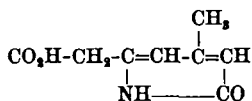
Isodehydracetsäure = Mesitenlactoncarbonsäure.

Daraus folgt, daß die Säure, die aus dem bei 137° schmelzenden Mesitenlactamcarbonsäureäther N. Collie's gewonnen wurde, analog zusammengesetzt ist :



Mesitenlactamcarbonsäure (Aethyläther : Schmelzpunkt 137°).

Der isomeren, von Collie entdeckten Säure käme dann vielleicht folgende Constitution zu :



Isomesitenlactamcarbonsäure (Aethyläther : Schmelzpunkt 165°).

Zum Schlusse fassen wir die Hauptresultate unserer Arbeit zusammen, wobei sich die römischen Zahlen auf die vier Abschnitte beziehen, in welche die vorstehende Abhandlung zerfällt :

I. 1) Das s. g. „erste Condensationsproduct des Acetessigsäureäthers“ kann nicht nur durch alkoholisches Kalihydrat, sondern auch durch wässeriges Baryumcarbonat, ja sogar durch indifferente Lösungsmittel in Isodehydracetsäure und Isodehydracetsäureäthyläther zerlegt werden. Wir fassen es daher nicht mehr als eine chemische Verbindung seiner Componenten auf.

2) Der Isodehydracetsäureäthyläther läßt sich durch Destillation unter stark vermindertem Druck ohne Schwierigkeit rein gewinnen. Er siedet unter etwa 12 mm Druck constant bei 166° und giebt auf diesem Weg gereinigt, bei der Analyse scharf auf die Formel $C_{10}H_{18}O_4$ stimmende Werthe.

3) Der Isodehydracetsäuremethyläther ist ein fester, bei 67° schmelzender, wohl charakterisirter Körper, der unter stark vermindertem Druck ebenfalls constant und unzersetzt destillirt. Er eignet sich besonders zur Identificirung der Isodehydracetsäure.

4) Neben Isodehydracetsäure und Isodehydracetsäureäthyläther entsteht bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Acetessigäther Mesitenlacton.

II. 5) Durch Einwirkung von Kalilauge bildet sich nach Hantzsch aus dem Isodehydracetsäureäthyläther die bei 147° schmelzende Homomesaconsäure, die man besser als Homogluutaconsäure bezeichnen würde, wenn ihr die von Hantzsch angenommene Constitution zukommt.

Wir konnten die Bedingungen, unter denen aus dem Isodehydracetsäureäthyläther mit Kalilauge die s. g. Homomesaconsäure entsteht, nicht wieder finden, sondern erhielten bei dieser Reaction stets ein Gemenge mehrerer Verbindungen, aus welchem wir zwei Säuren herauszuarbeiten vermochten.

Die eine Säure $C_{10}H_{12}O_4$ schmilzt bei 221° , ist zweibasisch, isomer mit dem Isodehydracetsäureäthyläther, sie hat die Zusammensetzung einer Dimethyldihydrophthalsäure. Zu ihrer

Bildung haben offenbar die Trümmer von zwei Molekülen Isodehydracetsäureäthyläther gedient. Folgende Abkömmlinge der Säure $C_{10}H_{12}O_4$ wurden analysirt :

Kaliumsalz, $C_{10}H_{10}O_4K_2$,

Baryumsalz, $C_{10}H_{10}O_4Ba + 4 H_2O$,

Kupfersalz, $C_{10}H_{10}O_4Cu + 3\frac{1}{2} H_2O$,

Silbersalz, $C_{10}H_{10}O_4Ag_2$ (?),

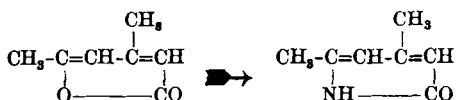
Methyläther, $C_{10}H_{10}O_4(CH_3)_2$.

Die zweite Säure, weit schwieriger in reinem Zustande zu gewinnen als die erste, besitzt die Formel $C_8H_{10}O_3$, schmilzt bei 149° und ist einbasisch; sie könnte eine der denkbaren Methyluvinsäuren sein. Nur zwei Salze derselben wurden analysirt :

Baryumsalz, $[C_8H_9O_3]_2Ba + 2 H_2O$.

Silbersalz, $C_8H_9O_3Ag$.

III. 6. Durch Einwirkung von trockenem Ammoniak in der Wärme geht das Mesitenlacton glatt in Pseudolutidostyryl über :



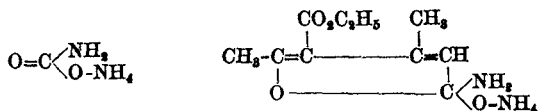
Da die Constitution des Pseudolutidostyryls bekannt ist, so ist durch die quantitative Umwandlung des Mesitenlactons in Pseudolutidostyryl die von Hantzsch aufgestellte Formel des Mesitenlactons bewiesen.

7. Durch Einwirkung von trockenem Ammoniak in der Wärme auf Isodehydracetsäureäthyläther wurde das ihm entsprechende Lactam erhalten. Diese Verbindung erwies sich als identisch mit der einen der beiden von N. Collie durch Condensation des s. g. Amidoacetessigäthers erhaltenen Verbindungen und zwar mit dem bei 137° schmelzenden Körper. Beide Substanzen haben daher eine analoge Constitution.

Auf Mesitenlacton und Isodehydracetsäureäthyläther wirkt

trockenes Ammoniak in der Wärme analog ein wie wässriges Ammoniak auf Cumalinsäure.

8. In trockenem Alkohol und Aether gelöst addirt Isodehydracetsäureäthyläther zwei Moleküle Ammoniak und es entsteht das Ammoniumsalz einer Säure, in der wir das Lactonsauerstoffatom in derselben Weise gebunden annehmen wie in dem Isodehydracetsäureäther selbst. Wir betrachten das entstandene Ammoniumsalz in gewisser Hinsicht als Analogon des carbaminsauren Ammoniums.



9. Das durch Fällung der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupferchlorid entstandene Kupfersalz ist stickstoffhaltig. Wir sehen es als das Kupfersalz dieser merkwürdigen Aminsäure aus Isodehydracetsäureäthyläther an.

IV. 10. Isodehydracetsäureäthyläther entsteht aus β -Chlorisocrotonsäureäthyläther und Natriumacetessigsäureäthyläther.

Isodehydracetsäuremethyläther entsteht aus β -Chlorisocrotonsäuremethyläther und Natriumacetessigsäuremethyläther.

Die Isodehydracetsäure ist folglich Dimethylcumalinsäure, ihr Aethyläther, sowie das Mesitenlacton zeigen im Verhalten gegen Ammoniak vollkommene Analogie mit der Cumalinsäure.

