

Erwärmen mit 1-procentiger methylalkoholischer Salzsäure auf 60° in das Dimethylacetal zurückverwandeln.

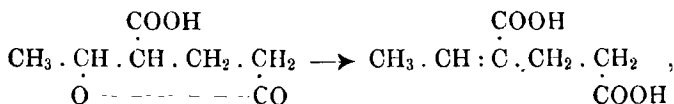
Durch längeres Kochen mit Wasser wird sie zerstört. In verdünntem Alkohol gelöst, giebt sie mit fuchsinschweflicher Säure eine starke blauviolette Färbung.

Der Phenylglycerinaldehyd kann selbstverständlich als ein aromatischer Zucker betrachtet werden und ist das nächst niedere Homologe der Phenyltetrose<sup>1)</sup>.

### 337. Fr. Fichter und August Eggert: Ueber die $\alpha$ -Aethylidenglutarsäure.

(Eingegangen am 2. August.)

Bei der trocknen Destillation der  $\delta$ -Caprolacton- $\gamma$ -carbonsäure entstand neben der einbasischen  $\gamma$ -Hexensäure, die schon früher beschrieben wurde<sup>2)</sup>, eine zweibasische ungesättigte Säure von der Zusammensetzung  $C_7H_{10}O_4$  und dem Schmp. 152°. Sie ist aus der  $\delta$ -Caprolacton- $\gamma$ -carbonsäure durch Umlagerung hervorgegangen nach dem Schema:



also ganz analog der Bildungsweise der substituirten Itaconsäure aus den substituirten Paraconsäuren bei der Destillation derselben<sup>3)</sup>; wir bezeichnen diese neue Säure als  $\alpha$ -Aethylidenglutarsäure und geben in Folgendem eine kurze Beschreibung der Versuche, die wir mit der Säure angestellt haben und die für die angenommene Constitution derselben beweisend sind.

$\alpha$ -Aethylidenglutarsäure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich; sie löst sich ferner leicht in Aether, dagegen kaum oder garnicht in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

#### Salze der $\alpha$ -Aethylidenglutarsäure.

Neutrales Calciumsalz: feine, stark glänzende Nadelchen.

$C_7H_8O_4Ca, H_2O$ . Ber. Ca 18.69. Gef. Ca 18.69.

Saures Calciumsalz: äusserst feine, verwachsene Nadelchen.

$(C_7H_9O_4)_2Ca, 2H_2O$ . Ber. C 10.25,  $H_2O$  9.23.

Gef. » 10.27, » 9.33.

<sup>1)</sup> E. Fischer und Stewart, diese Berichte 25, 2555.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2369.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 255, 14.

Baryumsalz: glänzende Blättchen.

$C_7H_8O_4Ba$ . Ber. Ba 46.76. Gef. Ba 46.56.

Silbersalz: weiss, amorph.

$C_7H_8O_4Ag_2$ . Ber. C 22.58, H 2.15, Ag 58.06.

Gef. » 22.78, » 2.03, » 58.01.

Die  $\alpha$ -Aethylidenglutarsäure entsteht auch aus dem Ester der  $\delta$ -Caprolacton- $\gamma$ -carbonsäure durch Einwirkung von Natriumäthylat.

Der  $\delta$ -Caprolacton- $\gamma$ -carbonsäurediäthylester wurde aus der krystallisirten Lactonsäure durch Veresterung mit Alkohol und Schwefelsäure gewonnen als farbloses Oel vom Sdp. 165–166° bei 13–14 mm Druck.

$C_9H_{14}O_4$ . Ber. C 58.07, H 7.55.

Gef. » 57.88, » 7.71.

Nach den Angaben von Roser<sup>1)</sup> und Fittig<sup>2)</sup> mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat erwärmt, verwandelte sich der Lactonsäureester in das Natriumsalz der  $\alpha$ -Aethylidenglutarestersäure, durch deren Verseifung  $\alpha$ -Aethylidenglutarsäure in guter Ausbeute gewonnen wurde. Diese Reaction beweist, dass die  $\alpha$ -Aethylidenglutarsäure im Vergleich zur  $\delta$ -Caprolacton- $\gamma$ -carbonsäure eine analoge Constitution besitzen muss, wie die substituirten Itaconsäuren im Vergleich zu den substituirten Paraconsäuren — d. h., dass die von uns angenommene Constitutionsformel die richtige ist.

Wir haben vielfache Versuche angestellt, die  $\alpha$ -Aethylidenglutarsäure auf anderem Wege synthetisch zu bereiten, durch Einwirkung von Acetaldehyd auf glutarsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid nach der Perkin'schen Reaction, sowie durch Einwirkung von Acetaldehyd auf Glutarsäureester nach Art der Claisen'schen Synthesen. Trotz mannigfacher Abänderungen sind aber diese Versuche ohne Erfolg geblieben.

Bei der Destillation und vortheilhafter bei der Behandlung mit Acetylchlorid liefert die  $\alpha$ -Aethylidenglutarsäure ein Anhydrid, das aus Aether-Petroläther in Nadeln vom Schmp. 87° krystallisirt.

$C_7H_8O_3$ . Ber. C 60.00, H 5.71.

Gef. » 60.14, 60.00, » 5.33, 5.01.

Durch Natriumamalgam wird die  $\alpha$ -Aethylidenglutarsäure reducirt zu der von Auwers und Titherley<sup>3)</sup> neuerdings beschriebenen  $\alpha$ -Aethylglutarsäure vom Schmp. 60–61°.

$C_7H_{12}O_4$ . Ber. C 52.50, H 7.50.

Gef. » 52.45, » 7.37.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **220**, 254.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **256**, 50.

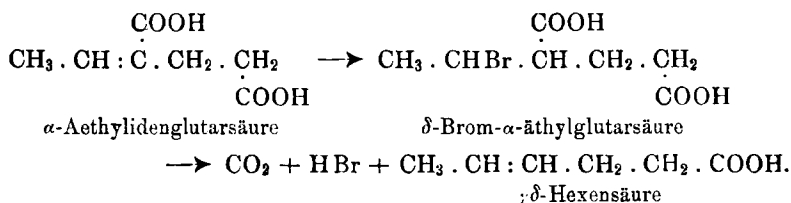
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **292**, 213.

Ferner addirt die  $\alpha$ -Aethylidenglutarsäure rasch und leicht Bromwasserstoff, wenn man sie in Eisessig-Bromwasserstoff auflöst. Das Bromwasserstoffadditionsproduct krystallisirt aus Petroläther in massiven, halbkugeligen Aggregaten vom Schmp. 88—89°.

$C_7H_{11}O_4Br$ . Ber. Br 33.47. Gef. Br 33.37.

Kocht man das Bromwasserstoffadditionsproduct einige Stunden mit Wasser, so spaltet es leicht Bromwasserstoff und Kohlendioxyd ab und liefert die früher beschriebene  $\gamma\delta$ -Hexensäure, die durch ihren Schmelzpunkt und durch ihr äusserst charakteristisches Cadmiumsalz sicher identificirt werden konnte.

Die Abspaltung von Bromwasserstoff und Kohlendioxyd beim Kochen mit Wasser ist nach Fittig<sup>1)</sup> ein charakteristisches Merkmal der Bromwasserstoffadditionsproducte der  $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren, bei denen das Bromatom die  $\beta$ -Stellung zur Carboxylgruppe einnimmt. Demnach muss im Bromwasserstoffadditionsproduct der  $\alpha$ -Aethylidenglutarsäure das Bromatom die  $\beta$ -Stellung zur zweiten Carboxylgruppe einnehmen, und wir kommen zu dem Schema:



Das Dibromid der  $\alpha$ -Aethylidenglutarsäure, die  $\gamma\delta$ -Dibrom- $\alpha$ -äthylglutarsäure, entsteht durch Addition von Brom in Schwefelkohlenstoff. Sie krystallisirt aus Chloroform in glänzenden Nadeln vom Schmp. 157—160°.

$C_7H_{10}O_4Br_2$ . Ber. Br 50.31. Gef. Br 50.26.

Beim Kochen mit Wasser verliert sie Kohlendioxyd und Bromwasserstoff und liefert eine  $\gamma$ -Brom- $\gamma\delta$ -Hexensäure.

Die  $\alpha$ -Aethylidenglutarsäure erleidet beim Kochen mit Natronlauge eine Umlagerung in eine isomere Säure, die aus Benzol oder Chloroform in kleinen Nadeln vom Schmp. 97—98° anschießt.

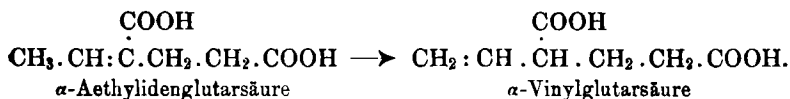
$C_7H_{10}O_4$ . Ber. C 53.16, H 6.33.

Gef. » 53.28, » 6.31.

Da diese neue Säure dasselbe Bromwasserstoffadditionsproduct giebt, wie die  $\alpha$ -Aethylidenglutarsäure, dagegen mit Brom nicht dasselbe Dibromid liefert, so glauben wir sie als  $\alpha$ -Vinylglutarsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2662.

auffassen zu müssen, entstanden durch Rückverschiebung der doppelten Bindung in der  $\alpha$ -Aethylidenglutarsäure:



Diese Formel bedarf indess noch der näheren Bestätigung.

Basel, August 1898. Universitätslaboratorium.

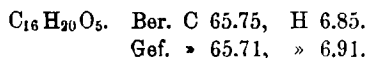
### 338. Fr. Fichter und Alexander Bauer: Ueber die Phenyl- $\gamma\delta$ -pentensäure.

(Eingegangen am 2. August.)

Anschliessend an frühere Mittheilungen<sup>1)</sup> geben wir im Folgenden die Beschreibung der Darstellung einer weiteren  $\gamma\delta$ -ungesättigten Säure durch Destillation einer  $\delta$ -Lacton- $\gamma$ -carbonsäure, die ihrerseits durch Reduction eines zweibasischen  $\delta$ -Ketonsäureesters gewonnen wurde.

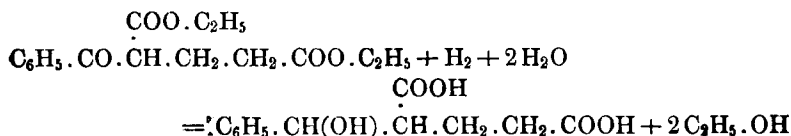
#### Benzoylglutarsäureester

wurde aus Natriumbenzoylessigester und  $\beta$ -Jodpropionsäureester synthetisch gewonnen als fast farbloses Liquidum vom Sdp. 200—210° bei 12 mm Druck.



Er liefert bei der Säurespaltung Benzoësäure und Glutarsäure, bei der Ketonspaltung die von Anger<sup>2)</sup> beschriebene  $\gamma$ -Benzoylbutter-säure.

Die Reduction des Benzoylglutarsäureesters wurde durch Natriumamalgam in wässrig-alkoholischer Lösung bewirkt. Sie ergab nach der Gleichung:



das Natriumsalz einer zweibasischen Oxyssäure, die selbst ebenso wenig als die früher beschriebene 5-Hexanolsäure-4-methylsäure in reinem krystallisirtem Zustand erhalten werden konnte. Wohl aber gelang

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2367; 30, 2047, 2050.

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [6] 22, 289; diese Berichte 24, Ref. 319.