

dampfen zur Trockne eine dritte Fraction, welche durch zweimaliges Umkrystallisiren aus 85-procentigem Alkohol gegen 4 g eines Calciumsalzes lieferte, dessen Säure scharf bei  $102^{\circ}$  schmolz, also aus reiner *o*-Toluyssäure bestand.

### 3. Hans Rupe und Walther Lotz: Ueber die $\beta, \delta$ -Dimethylsorbinsäure. I.

(Eingegangen am 8. December 1902.)

Das Studium der Mentholester der Sorbinsäure und ihrer Reductionsproducte<sup>1)</sup> liess es wünschenswerth erscheinen, diese Untersuchung auch auf andere optisch-active Substanzen mit zwei Doppelbindungen und deren Reductionsproducte auszudehnen. Wir unternahmen es deswegen, auch homologe Sorbinsäuren darzustellen und gingen zunächst an die Bereitung der  $\beta, \delta$ -Dimethylsorbinsäure, indem wir auf Mesityloxyd Bromessigester und Zink einwirken liessen. Unterdessen ist nun die interessante Abhandlung von Jaworsky und Reformatzky<sup>2)</sup> erschienen, in welcher eine Synthese von Sorbinsäure und ihren Homologen, ausgehend von der Einwirkung von Bromessigester und Zink auf ungesättigte Aldehyde, beschrieben wird. Wir möchten uns deshalb die weitere Bearbeitung der  $\beta, \delta$ -Dimethylsorbinsäure in der oben angedeuteten Richtung vorbehalten.

$\beta, \delta$ -Dimethylsorbinsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}.\text{COOH}$ .]

20 g Mesityloxyd und 36 g Bromessigester werden im Oelbade in einem mit Steigrohr versehenen Rundkolben auf  $150^{\circ}$  erwärmt; wenn auf Zusatz von etwas Zinkspähnen die Reaction in Gang gekommen ist, so wird der Kolben aus dem Bade genommen, und das Zugeben des Zinks so bemessen, das die Reaction niemals zu heftig wird, da sonst die Ausbeuten sehr verschlechtert werden. Schliesslich, wenn 13 g Zink eingetragen sind, wird noch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; das Metall ist dann fast vollständig verschwunden. Nun wird mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, mit Aether extrahirt und der Aether mit Chlorcalcium getrocknet. Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wird unter vermindertem Druck mehrmals fractionirt. Es werden schliesslich drei Fractionen gesondert: von  $80-90^{\circ}$ ; von  $90-98^{\circ}$ ; von  $98-117^{\circ}$ . Fraction  $90-98^{\circ}$  bildet die Hauptmenge, der grösste Theil

<sup>1)</sup> Die betreffende Arbeit wird demnächst veröffentlicht werden.

<sup>2)</sup> Jaworsky und Reformatzky, diese Berichte 35, 3638 [1902].

derselben kochte unter 14 mm Druck bei 94°. Diese Substanz, die eine sehr angenehm riechende, schwach gelb gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit bildet, ist der  $\beta, \delta$ -Dimethylsorbinsäure-äthylester.

0.1100 g Sbst.: 0.2886 g CO<sub>2</sub>, 0.0971 g H<sub>2</sub>O. — 0.1034 g Sbst.: 0.2706 g CO<sub>2</sub>, 0.0892 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 71.43, H 9.52.  
Gef. » 71.54, 71.27, » 9.80, 9.58.

Der intermediär entstandene Ester der  $\beta$ -Oxysäure hat also, wohl in Folge der hohen Reactionstemperatur, ein Molekül Wasser verloren, wie dies bei analogen Synthesen schon mehrfach beobachtet worden ist<sup>1)</sup>.

Die Verseifung des Esters vollzieht sich bei Anwendung von verdünnter Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol in kurzer Zeit, die nach dem Neutralisiren etwas eingedampfte Flüssigkeit wird nach dem Filtriren unter Abkühlung angesäuert.

Die  $\beta, \delta$ -Dimethylsorbinsäure scheidet sich als weisser, körniger Niederschlag aus. Man krystallisirt sie am besten aus verdünntem Alkohol um, aus welchem sie nach raschem Abkühlen in feinen, weissen Nadeln, beim langsamen Verdunsten in grossen, prächtigen Tafeln erhalten wird. Sie schmilzt bei 93°.

0.1242 g Sbst.: 0.3122 g CO<sub>2</sub>, 0.0946 g H<sub>2</sub>O. — 0.1180 g Sbst.: 0.2975 g CO<sub>2</sub>, 0.0921 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 68.57, H 8.57.  
Gef. » 68.55, 68.74, » 8.46, 8.64.

Die  $\beta, \delta$ -Dimethylsorbinsäure ist in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, von kaltem Wasser wird sie ziemlich schwer, von heissem etwas leichter aufgenommen, mit Wasserdampf ist sie destillirbar. Neben dieser festen Säure entstehen aber beim Verseifen des Esters noch flüssige Säuren, und dieselben Substanzen werden auch beim Verseifen der höher siedenden Ester, neben fester Sorbinsäure, erhalten. Wir sind mit der Untersuchung dieser Körper beschäftigt.

Bei der Behandlung der  $\beta, \delta$ -Dimethylsorbinsäure mit Natriumamalgam erhält man die entsprechende  $\beta, \delta$ -Dimethylhydro-sorbinsäure: farbloses Oel, das unter 11.5 mm Druck bei 115—117°, unter 14 mm Druck bei 119—120° siedet.

Basel. Universitätslaboratorium II.

<sup>1)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. 323, 135 [1902].