

3. Als auffallend wirksame Verseifungsmittel haben sich die Alkoholatlösungen von maximaler Concentration, insbesondere das 15-procentige Natriummethylat, erwiesen. Dieses ist im Stande, die so widerstandsfähigen Alkylcamphocarbonsäureester allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur und rasch bei gelinder Wärme zu verseifen.

Auf diese Weise gelang es, die wegen ihrer Zersetzlichkeit bisher unbekannt gebliebene Methylcamphocarbonsäure zu fassen.

4. Besonders merkwürdig ist das Verhalten der allylirten Camphocarbonsäureester bei der Verseifung. Dieselbe ist mit wässrigen oder alkoholischen Alkalien wieder sehr schwer, mit Salzsäure garnicht, aber mittels 15-procentigen Natriummethylats ebenfalls schon bei ganz gelinder Wärme ausführbar. Es wird jedoch hierbei keine Allylcamphocarbonsäure erhalten und ebenso wenig Allylcampher, sondern ein Product, welches im Wesentlichen die aus intermediär gebildeter Allylcamphocarbonsäure durch Hydratation entstandene zweibasische Allylhomocamphersäure enthält.

Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen bin ich wieder von den HHrn. Dr. J. Reichel, Dr. G. van Oordt und Fräulein Signe M. Malmgren unterstützt worden.

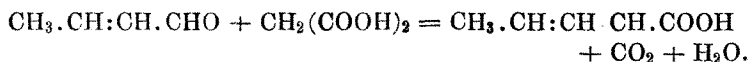
Heidelberg, October 1902.

### 600. W. Jaworsky und S. Reformatzky: Eine neue Synthese der Sorbinsäure und ihrer Homologen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kiew.]

(Eingegangen am 7. October 1902.)

Die Sorbinsäure, welche von Hofman im Jahre 1859 aus dem Saft der Frucht von *Sorbus aucuparia* gewonnen hatte, wurde zuerst von Doebner im Jahre 1900 durch langes Erhitzen eines Gemisches von Crotonaldehyd, Malonsäure und Pyridin auf dem Wasserbade synthetisch dargestellt:

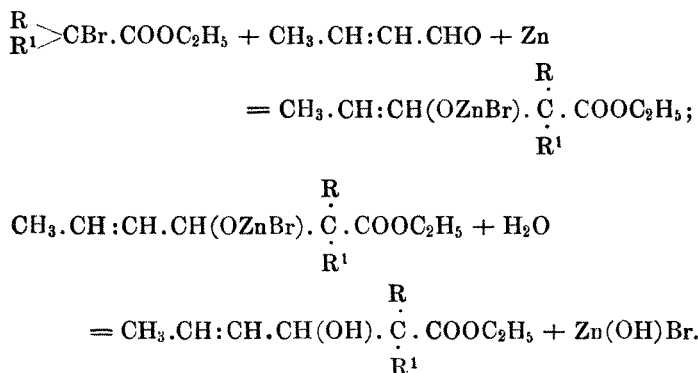


Doebner erhielt kürzlich, indem er bei dieser Reaction an Stelle von Crotonaldehyd dessen Homologe verwandte, noch andere Säuren dieser Reihe: so synthetisirte er unter Anwendung von Acrolein

die  $\beta$ -Vinylacrylsäure,  $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{COOH}$ , und unter Anwendung von  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrolein die  $\gamma,\varepsilon$ -Dimethylsorbinsäure,  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3).\text{CH}:\text{CH}:\text{COOH}$ .

Um ebenfalls zu Säuren dieser Reihe zu kommen, haben wir einen anderen Weg eingeschlagen. Wir benutzten die von dem Einen von uns vorgeschlagene Methode zur Darstellung von  $\beta$ -Oxysäuren zur Synthese der Hydrosorbinsäure und ihrer Homologen, um nach Abspaltung eines Moleküls Wasser aus den erhaltenen Oxysäuren zu den entsprechenden Säuren der Sorbinsäurereihe überzugehen.

Die Methode besteht darin, dass man ein Gemisch von Halogensäureester und Carbonylverbindung auf Zink einwirken lässt. Die Reaction zur Darstellung von Hydrosorbinsäuren verläuft bei Anwendung von Crotonaldehyd und bromirten Essig-, Propion-, Butter- und Isobutter-Säureestern nach folgendem Schema:



Durch Verseifen dieses Productes erhält man die Oxysäure:



R und R<sup>1</sup> bezeichnen in obigen Formeln 1) bei Bromessigsäureester :H und H, 2) bei Brompropionsäureester :H und CH<sub>3</sub>, 3) bei Brombuttersäureester :H und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und 4) bei Bromisobuttersäureester :CH<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>.

Die Reactionsbedingungen sind bei Anwendung der genannten vier Ester im Allgemeinen die nämlichen. Man mengt molekulare Mengen von Bromester und Aldehyd und giesst das Gemisch in kleinen Portionen auf Zink unter Abkühlung, sodass die Temperatur + 10° nicht übersteigt, da sonst die Reaction zu stürmisch verläuft und Nebenproducte in grösserer Menge unter entsprechender Verminderung der Ausbeute an Oxyester entstehen. Die Reaction tritt nach einigen Minuten ein, die Mischung wird dunkler und verdickt sich. Nach ca. 20 Stunden entfernt man die Mischung aus dem Kühlgefäss und lässt

sie bis zur völligen Verdickung, welche gewöhnlich nach 3—4 Tagen eintritt, bei Zimmertemperatur stehen. Eine auch nur leichte Erwärmung des Reaktionsgemisches, selbst nach der Beendigung der Reaction, vermindert die Ausbeute an Oxyester.

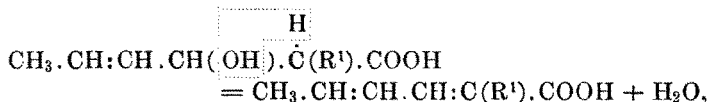
Das so gewonnene Zinkbromalkoholat des Oxyesters ist sehr unbeständig. Daher ist es bequemer, zu seiner Zerlegung nicht Wasser darauf einwirken zu lassen, sondern das Product einfach in wasserhaltigem Aether aufzulösen. Das in grosser Menge ausgeschiedene Zinkhydroxyd löst man in verdünnter Schwefelsäure auf; der ätherische Auszug wird zur völligen Entfernung des Zinkbromids mehrfach mit Wasser gewaschen und dann über Calciumchlorid getrocknet. Der nach dem Abdestilliren des Aethers gewonnene rohe Oxyester stellt eine syrupartige, gewöhnlich stark gefärbte Flüssigkeit dar.

Die weitere Verarbeitung des rohen Reactionsproductes ist verschieden, je nachdem man die Oxysäure oder die entsprechende Säure der Sorbinsäurereihe gewinnen will. Soll die Erstere dargestellt werden, so ist es nothwendig, da die Oxysäure eine ölige Flüssigkeit ist und gleich anderen flüssigen Oxysäuren unmittelbar schwer zu reinigen ist, den entsprechenden Oxyester durch Fractioniren im Vacuum zu reinigen.

Da die Sorbinsäuren andererseits krystallinisch und daher leicht zu reinigen sind, ist es zu ihrer Darstellung vortheilhafter, den rohen Oxyester, ohne vorher zu fractioniren, zu verseifen und auf das erhaltene Salz wasserentziehende Reagentien einwirken zu lassen.

Nach der allgemeinen Regel über die Zersetzung von  $\beta$ -Oxysäuren kann man nur dann darauf rechnen, dass die Wasserabspaltung in dem gewünschten Sinne eintritt und die ungesättigten Säuren gebildet werden, wenn die dem Hydroxyl benachbarten Kohlenstoffatome hydrogenisirt sind, d. h., wenn sich in  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung die Gruppen  $\text{CH}_2$  oder  $\text{CH}$  befinden. Bei den Säuren unserer Reihe befindet sich nun in der That in  $\gamma$ -Stellung ein hydrogenisirtes Kohlenstoffatom, das mit dem benachbarten Kohlenstoffatom durch eine doppelte Bindung verknüpft ist. Es war daher von Interesse, zu sehen, ob eine solche  $\gamma$ -CH-Gruppe an der Abspaltung von 1 Mol. Wasser theilnehmen kann.

Die Untersuchung ergab nun, dass nur bei denjenigen Oxyhydroxorsorbinsäuren eine Abspaltung von Wasser und der Uebergang zu den entsprechenden ungesättigten Säuren der Sorbinsäurereihe bewirkt werden konnte, bei welchen in  $\alpha$ -Stellung sich mindestens ein Wasserstoffatom befindet, d. h. welche, nach unserer Bezeichnung, folgende Constitution haben:



wo  $R^1$  entweder ein Wasserstoffatom oder irgend ein anderes Radical bedeutet.

Wenn dagegen eine Säure dieser Constitution nicht entspricht, wie z. B. die  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -oxyhydrosorbinsäure:



so erfährt sie bei der Einwirkung von wasserentziehenden Reagentien eine tiefere Veränderung, indem sie in Producte von geringerem Kohlenstoffgehalt zerfällt, aber keine Homologen der Sorbinsäure liefert.

Auf Grund dieser Thatsachen kann man die Regel über die Zersetzung der  $\beta$ -Oxysäuren folgendermaassen vervollständigen. Bei Abspaltung von Wasser aus  $\beta$ -Oxysäuren tritt zugleich mit dem Hydroxyl ein Wasserstoffatom von benachbarten  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}$ -Gruppen nur dann aus, wenn diese Gruppen mit dem folgenden Kohlenstoffatom nicht doppelt gebunden sind, und zwar verlieren die Oxysäuren mit der Gruppe  $\text{CH}_2$  in  $\alpha$ -Stellung (wie z. B. die  $\beta$ -Oxyhydrosorbinsäure) Wasser viel leichter als die Säuren mit der Gruppe  $\text{CH}$  in eben derselben Stellung (z. B.  $\alpha$ -Methyl- und  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Oxyhydrosorbinsäure).

Die Wasserabspaltung gelingt am besten, und die Ausbeuten an den Sorbinsäuren sind fast theoretische, wenn man die bezüglichen Oxysäuren oder deren Ester mit alkalischen Agentien erwärmt. Die Concentration der Lösungen, die Dauer und Temperatur der Erwärmung hängen von der Leichtigkeit der Wasserabspaltung ab. So wandelt sich die  $\beta$ -Oxyhydrosorbinsäure in Sorbinsäure vollständig schon bei kurzem Kochen mit 20-procentiger Barytlösung um; bei der  $\alpha$ -Methyl- und  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Oxyhydrosorbinsäure dagegen muss man, um den entsprechenden Uebergang zu erreichen, lange mit Natronlauge im geschlossenen Rohr auf  $150^\circ$  erhitzen.

Diese wasserabspaltende Wirkung der Natronlauge ist von besonderem Interesse, da wir in der Litteratur kein gleiches Beispiel finden konnten. Etwas Analoges liegt nur in Fittig's Untersuchungen über ungesättigte Säuren vor. Um die Umlagerung der  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigten Säuren in  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Säuren beim Kochen mit 10-procentiger Natronlauge zu erklären, nimmt er an, dass in einer Zwischenphase die Addition von Wasser an die  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigten Säuren vor sich geht und  $\beta$ -Oxysäuren entstehen, welche später durch Einwirkung von Natronlauge Wasser in der entgegengesetzten Richtung verlieren und in ungesättigte Säuren übergehen. Dieser Uebergang ist aber

niemals vollständig, sondern führt immer zur Bildung eines zusammengesetzten Systems:



Unmittelbare Experimente Fittig's über  $\beta$ -Oxysäuren haben ergeben, dass die von ihm untersuchten Säuren bei längerem (ca. 30-stündigem) Kochen mit 10-procentiger Natronlauge nur zum Theil Wasser verlieren, und dass in dem dabei sich bildenden zusammengesetzten Gleichgewichtssystem sich ca. 58—78 pCt. unveränderter Oxysäure und schwankende Mengen von zwei ungesättigten Säuren ( $\alpha$ - $\beta$ - und  $\beta$ - $\gamma$ -) befinden.

Anders verhalten sich die von uns untersuchten Säuren, da durch Erhitzen derselben mit Natronlauge die Bildung von  $\alpha$ - $\beta$ -,  $\gamma$ - $\delta$ -ungesättigten Säuren in fast theoretischer Menge (bis 95 pCt.) erfolgt, sodass hier die Wasserabspaltung sicher vollständig und nur nach einer Richtung erfolgt.

Um die Brauchbarkeit der beschriebenen Synthesen zu prüfen, haben wir sämtliche Reactionsproducte quantitativ bestimmt.

Oben ist schon erwähnt, dass zur Darstellung von Oxysäuren der rohe Oxyester einer Fractionirung unterworfen wurde. Dieselbe ist stets mit einem Verlust von 20—37 pCt. in den höher siedenden Fractionen verbunden; in Folge dessen übersteigt die Ausbeute an analytisch reinen Oxysäuren 32—47 pCt. nicht.

Die Ausbeuten an Sorbinsäuren schwanken bei ihrer Darstellung aus den Oxysäuren zwischen 30—45 pCt. Gewinnt man dagegen die Säuren direct aus den rohen Oxyestern, indem man sie, ohne zu fractioniren, der wasserabspaltenden Wirkung von Natronlauge unterwirft, so erhöht sich die Ausbeute an Sorbinsäuren bedeutend und beträgt für Sorbinsäure 60 pCt., für  $\alpha$ -Methylsorbinsäure 60 pCt. und für  $\alpha$ -Aethylsorbinsäure 55 pCt. Bei Behandlung des Rohproductes mit Schwefelsäure als wasserabspaltendem Mittel vermindern sich die Ausbeuten auf 10—15 pCt., weil dabei Bildung von Kohlenwasserstoffen eintritt.

Nach Doebner beträgt die Ausbeute an Sorbinsäure nur die Hälfte von der Menge des angewandten Crotonaldehyds, d. h. 32 pCt.; an  $\gamma$ -Methylsorbinsäure ist die Ausbeute eine sehr geringe.

Das Vorstehende berechtigt uns: 1. die von uns vorgeschlagene Synthese als allgemeine und sehr bequeme Methode zur Darstellung der Säuren der  $\beta$ -Oxyhydrosobinsäurereihe, von denen bis jetzt noch keine bekannt war, zu betrachten, 2. diese Synthese auch zur Gewinnung der Säuren der Sorbinsäurereihe, welche in  $\alpha$ -Stellung mindestens ein Wasserstoffatom haben, für brauchbar zu halten.

## Die Eigenschaften der Oxyhydrosorbinsäureester.

	I.	II.	III.	IV.
	$\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$	$\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$	$\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$	$\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$
	$\text{CH}(\text{OH})$	$\text{CH}(\text{OH})$	$\text{CH}(\text{OH})$	$\text{CH}(\text{OH})$
	$\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
Consistenz	ziemlich bewegliche Flüssigkeiten			
Geruch	angenehm fruchtähnlich			
Löslichkeit	im Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich			
Siedepunkt	100° (bei 2 mm)	110–112° (bei 15 mm)	128–130° (bei 15 mm)	118–120° (bei 17 mm)

Ester I. Ber. C 60.77, H 8.86.

Gef. » 60.52, 60.89, » 8.95, 9.07.

Mol.-Gew.

Ber. 158. Gef. (nach Beckmann) 160.5, (nach Landsberger) 159.9, 160.

## Die Eigenschaften der Oxyhydrosorbinsäuren.

	I.	II.	III.	IV.
	$\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$	$\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$	$\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$	$\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$
	$\text{CH}(\text{OH})$	$\text{CH}(\text{OH})$	$\text{CH}(\text{OH})$	$\text{CH}(\text{OH})$
	$\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{CO}_2\text{H}$	$\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{COOH}$
Consistenz	ölige Flüssigkeiten			
Geruch	theerartig			
Löslichkeit	in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich			
Aequivalent nach Titration	130.4 und 131.2	145.5 und 144.7	156.2 und 156.07	160.4 und 158.0
Berechnet	130	144	158	158
Kaliumsalz		leicht löslich in $\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$		leicht löslich in $\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$
Krystallwassergehalt		1½ Mol.		1 Mol.
Silbersalz	in Wasser unlöslich			
Natriumsalz				glänzende Blättchen
Wassergehalt				5 Mol.

Säure I. Ber. C 55.38, H 7.69.

Gef. » 55.12, » 7.77.

Baryumsalz der Säure I. Ber. Ba 34.63. Gef. Ba 34.62, 34.63.

» » » II. » » 32.39. » » 32.12, 32.49.

Kaliumsalz » » II. » » K 21.43. » » K 21.60.

» » » IV. » » 19.89. » » 19.51, 19.56.

Silbersalz » » III. » » Ag 40.76. » » Ag 40.58.

» » » IV. » » 40.76. » » 40.72.

Natriumsalz » » IV. » » Na 12.78. » » Na 12.59.

Die Eigenschaften der Sorbinsäure  
und ihrer Homologen.

	V. CH:CH.CH <sub>3</sub> CH:CH COOH	VI. CH:CH.CH <sub>3</sub> CH:C.CH <sub>3</sub> COOH	VII. CH:CH.CH <sub>3</sub> CH:C.C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH
Consistenz	feste Körper — Nadeln		
Löslichkeit	in Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich		
Schmelzpunkt	134°	90—92°	75—77°
		beim Aufbewahren im Exsiccator erniedrigt sich der Schmelzpunkt allmählich, und die Krystalle verwandeln sich endlich in ein dickes gelbes Oel	
Aequivalent nach Titration	113.68 und 113.3	124.8 und 126.4	142 und 141.7
Berechnet	112	126	140
Kaliumsalz	glänzende Schuppen, leicht löslich in H <sub>2</sub> O u. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (OH)		
Baryumsalz	Warzen, leicht löslich in H <sub>2</sub> O u. unlöslich in C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (OH)		
Silbersalz	in Wasser unlöslich		
Kaliumsalz	der Säure V.	Ber. K 26.00.	Gef. K 25.95.
Baryumsalz	» » V.	» Ba 38.16.	» Ba 38.08.
Silbersalz	» » VI.	» Ag 46.35.	» Ag 46.23.
»	» » VII.	» » 43.72.	» » 43.76.
Kupfersalz	» » VI.	» Cu 20.38.	» Cu 20.45.
»	» » VII.	» » 18.72.	» » 18.59.

**601. Alfred Einhorn und Carl Mettler: Ueber die Einwirkung von Phosgen und Pyridin auf Alkoholsäuren.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 20. October 1902.)

Hollandt<sup>1)</sup> und der Eine von uns haben vor einigen Jahren gezeigt, dass bei der Einwirkung von Phosgen auf in Pyridin gelöste organische Säuren die Chloride derselben entstehen. Anschliessend an diese Beobachtung wurde eine Reihe von Oxyssäuren dem gleichen Process unterworfen. In dieser Abhandlung sollen die Resultate

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 301, 95.