

phenylsulfid, Diaminophenylsulfid, *p*-Dichlorazoxybenzol, *p*-Chloranilin, womit nicht gesagt sein soll, dass der eine oder andere in den Mutterlaugen befindliche Körper sich nicht der Auffindung entzogen haben könnte.

Genf. Universitätslaboratorium. Juli 1896.

**445. Fr. Fichter: Ueber eine allgemeine synthetische Methode zur Gewinnung von  $\gamma\delta$ -ungesättigten Säuren.**

(Eingegangen am 14. October.)

R. Fittig hat uns durch seine umfassenden Arbeiten über die ungesättigten Säuren eine genaue Kenntniss des Verhaltens der  $\alpha\beta$ - und  $\beta\gamma$ -ungesättigten einbasischen Säuren verschafft; er hat eine scharfe Trennung und Unterscheidung der zwei structurisomeren Reihen aufgefunden; und er hat das Material zu diesen Untersuchungen, die  $\alpha\beta$ - und  $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren, durch seine Synthese der Paraconsäuren leicht zugänglich gemacht.

Viel mangelhafter sind unsere Kenntnisse über diejenigen ungesättigten Säuren, deren Doppelbindung weiter von der Carboxylgruppe entfernt ist. Es handelt sich hier nicht um Körper wie die Undecylensäure, für welche Krafft erst neuerdings<sup>1)</sup> wieder die Formel einer  $\alpha$ -ungesättigten Säure bewiesen und vertheidigt hat, sondern in erster Linie um  $\gamma\delta$ - und  $\delta\epsilon$ -ungesättigte Säuren.

Von den  $\gamma\delta$ -ungesättigten Säuren stand bisher nur die  $\gamma\delta$ -Pentensäure (Allylessigsäure) zur Verfügung, und es fehlte an einer Methode, um Homologe derselben zu gewinnen.

Es ist mir nun gelungen, eine Reaction zu finden, welche erlaubt,  $\gamma\delta$ -Säuren von beliebigem Kohlenstoffskelett darzustellen, nämlich durch Destillation von  $\delta$ -Lacton- $\gamma$ -carbonsäuren. Diese Reaction lehnt sich an die Fittig'sche Darstellungsweise  $\beta\gamma$ -ungesättigter Säuren durch Destillation der Paraconsäuren ( $\gamma$ -Lacton- $\beta$ -carbonsäuren) an. Während indessen letztere leicht durch Condensation von Aldehyden mit bernsteinsäurem oder brenzweinsäurem Natrium unter dem Einfluss von Essigsäureanhydrid gewonnen werden, versagt eine analoge Reaction mit glutarsäurem Natrium<sup>2)</sup>, welche zu  $\delta$ -Lacton- $\gamma$ -carbonsäuren führen sollte. Derartige Säuren bilden sich aber quantitativ durch Reduction der entsprechend constituirten zweibasischen Keton-säuren resp. deren Ester, auf welchem Wege ja auch seiner Zeit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2232.

<sup>2)</sup> Fittig, Roedel, Brommert, Ann. d. Chem. 282, 334.

Gantter<sup>1)</sup> die Methylparaconsäure (aus Acetoglutarsäureester) erhalten hat.

Die Darstellung einer  $\delta$ -Lacton- $\gamma$ -carbonsäure und einer  $\gamma\delta$ -ungesättigten Säure durch Destillation der ersten habe ich bisher an einem Beispiel vollständig durchgeführt, und ich gebe im Folgenden die Beschreibung der diesbezüglichen Versuche.

#### Reduction des Acetoglutarsäureesters.

##### $\delta$ -Caprolacton- $\gamma$ -carbonsäure.

Acetoglutarsäureester, im gleichen Gewicht Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, löst die berechnete Menge Natriumamalgam fast ohne Wasserstoffentwicklung auf, indem die Ketongruppe zu  $>\text{CH}(\text{OH})$  reducirt und gleichzeitig die Estergruppen verseift werden. Nach Verbrauch des Amalgams giebt man nochmals die gleiche Menge desselben zu und neutralisirt nun während der Reaction mit Salzsäure. Die Reductionsflüssigkeit enthält eine in Aether schwer, in Wasser leicht lösliche Säure, die mit Aether extrahirt wird und nach dem Abdestilliren desselben als Syrup zurückbleibt.

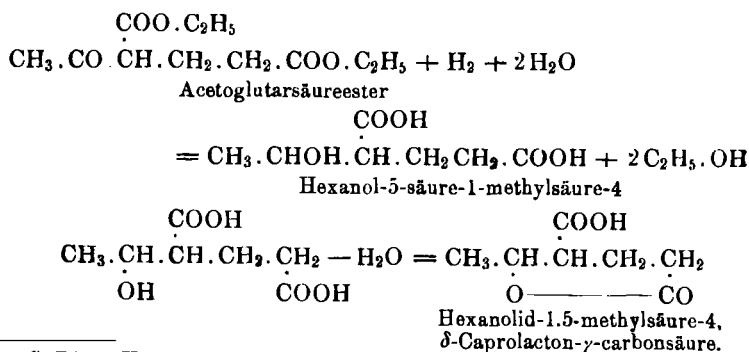
Im Vacuumexsiccator wird diese Substanz selbst bei langem Stehen nur halbfest; erwärmt man sie aber  $\frac{1}{2}$  Stunde im trocknen Luftstrom auf  $120-125^\circ$ , so verliert sie etwas Wasser und erstarrt nach dem Erkalten, wenn auch langsam, so doch vollständig zu einer harten, krystallinischen Masse. In diesem Zustand lässt sich die Säure krystallisiren, entweder durch Lösen in abs. Aether und Zusatz von Petroläther bis zur beginnenden Trübung oder durch Lösen in heissem abs. Benzol; in beiden Fällen erhält man Drusen von kleinen Täfelchen, die bei  $107-108^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ .

Procente: C 53.16, H 6.33.

Gef. » » 52.71, 52.87, 52.67, » 6.00, 6.22, 6.23.

Die Säure ist demnach  $\delta$ -Caprolacton- $\gamma$ -carbonsäure und aus der ursprünglich gebildeten Oxydicarbonsäure durch Verlust von 1 Mol. Wasser entstanden:



<sup>1)</sup> Diss. Würzburg 1878.

Die  $\delta$ -Caprolacton- $\gamma$ -carbonsäure ist gegen Wasser ausserordentlich empfindlich und zerfliesst schon an der Luft zu einem Syrup, der aus einem Gemenge der  $\delta$ -Lactonmonocarbonsäure mit der  $\delta$ -Oxydicarbonsäure besteht. Sie verhält sich also vollkommen gleich, wie ihr nächst niedrigeres Homologes, die  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -methylglutarsäure, die Weidel<sup>1)</sup> durch Behandlung der Nicotinsäure mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung erhalten hat. Ausserdem ist dieses Verhalten conform demjenigen der  $\delta$ -Lactone (mit Ausnahme der ausserordentlich beständigen Cumarine).

Infolge der leichten Aufspaltbarkeit des Lactonringes konnte ich bis jetzt keine reinen Derivate oder Salze der  $\delta$ -Caprolacton- $\gamma$ -carbonsäure darstellen, hingegen habe ich die Salze der 5-Hexanolsäure-4-methylsäure studirt.

Baryumsalz: in Wasser sehr leicht löslich, dunstet zu einem spröden, leicht zerreiblichen Leim ein.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}O_5Ba$ .

Procente: Ba 44.05.

Gef. » » 43.62.

Calciumsalz: verhält sich genau wie das Baryumsalz.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}O_5Ca$ .

Procente: Ca 18.69.

Gef. » » 18.42.

Silbersalz: fällt aus der Lösung des Calciumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat in Aluminiumhydroxyd-ähnlichen Flocken aus, die im Vacuumexsiccator zu harten, gelblichen, lichtbeständigen Körnern eintrocknen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}O_5Ag_2$ .

Procente: C 21.54, H 2.57, Ag 55.38.

Gef. » » 21.13, » 2.60, » 55.10, 55.30.

Die freie 5-Hexanolsäure-4-methylsäure lässt sich nicht in analysenreinem Zustande gewinnen.

Destillation der  $\delta$ -Caprolacton- $\gamma$ -carbonsäure.

Die Lactonsäure wird in kleinen Portionen aus kleinen Kölbchen destillirt. Das Destillat besteht aus einem Oel von schweissartigem Geruch und einem krystallisirten Körper; die Trennung der beiden lässt sich durch Destillation mit Wasserdämpfen bewerkstelligen, wobei die ölige Säure übergeht, während aus der rückständigen Lösung eine zweibasische ungesättigte Säure in langen Nadeln auskrystallisirt. Die letztere zeigt den Schmelzpunkt  $152^{\circ}$  und die Zusammensetzung  $C_7H_{10}O_4$ .

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}O_4$ .

Procente: C 53.16, H 6.33.

Gef. » » 53.36, » 6.33.

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 11, 501.



Analyse: Ber. für  $(C_6H_9O_2)_2Cd$ ,  $2H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  9.63.

Gef. » » 9.66.

Ber. für  $(C_6H_9O_2)_2Cd$ .

Procente:  $Cd$  33.14.

Gef. » » 33.37.

Das Salz führt also denselben Krystallwassergehalt wie das  $\gamma\delta$ -hexensaure, ist aber von demselben dadurch verschieden, dass es in heissem Wasser viel schwerer löslich ist als in kaltem. Eine kalt-gesättigte Lösung des hydrosorbinsäuren Cadmiums trübt sich beim Erhitzen milchig unter Ausscheidung kleiner Oeltröpfchen, denn das Salz ist bei  $100^\circ$  flüssig.

Weitaus den sichersten Nachweis aber sowohl für die Nicht-identität der neuen Säure mit der Hydrosorbinsäure, als auch für die Stellung der doppelten Bindung in der ersteren konnte ich erbringen auf Grund der Versuche von Fittig und Spenser an der Allylessigsäure<sup>1)</sup>. Fittig kochte nämlich die Allylessigsäure =  $\gamma\delta$ -Pentensäure mit Natronlauge und fand, dass sich diese Säure zum Unterschied von den  $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren hierbei in keine Isomeren umlagere. Genau so verhält sich auch meine  $\gamma\delta$ -Hexensäure: nach 50 Stunden langem Kochen mit 20 procentiger Natronlauge liess sich im Product nichts anderes auffinden als die ursprünglich angewandte  $\gamma\delta$ -Hexensäure, während sich doch  $\beta\gamma$ -Hexensäure (Hydrosorbinsäure) bei derselben Behandlung jedesmal zum Theil in  $\alpha\beta$ -Hexensäure umlagert, wobei noch als Zwischenproduct  $\beta$ -Oxycaprönsäure entsteht (Fittig und Baker)<sup>2)</sup>.

So ist denn durch diese Versuche die Constitution der aus  $\delta$ -Caprolacton- $\gamma$ -carbonsäure entstehenden einbasischen ungesättigten Säure als  $\gamma\delta$ -Hexensäure sicher festgelegt. Andererseits haben aber die von Fittig an der  $\gamma\delta$ -Pentensäure gemachten Beobachtungen, sowie seine daraus gezogenen Schlüsse, und endlich die Erklärung, die er<sup>3)</sup> für dieses Verhalten der  $\gamma\delta$ -Säuren giebt, ihre volle Bestätigung gefunden: und dies ist umso bemerkenswerther, als die Allylessigsäure, mit der Fittig arbeitete, durch die endständige Doppelbindung eine Sonderstellung unter den bisher untersuchten ungesättigten Säuren einnimmt.

Die hier an einem Beispiel geschilderte Synthese einer  $\gamma\delta$ -Säure ist von allgemeiner Anwendbarkeit. Schon habe ich mit Hrn. A. Bauer den Benzoylglutarsäureester (aus Benzoylessigester und  $\beta$ -Jodpropionsäureester) reducirt und die so erhaltene Oxysäure destillirt; später sollen noch Propionyl- und Butyryl-Glutarsäureester zu derselben Reaction herangezogen werden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 283, 80.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 283, 117.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 283, 63.

Auch ungesättigte Säuren mit noch weiter zurückliegender Doppelbindung lassen sich nach dieser Methode gewinnen. Hr. E. Gully hat aus Acetessigester und  $\gamma$ -Chlorbuttersäureester den Acetyl-adipinsäureester dargestellt, denselben zu einer  $\varepsilon$ -Oxy- $\alpha$ -äthyl-adipinsäure reducirt und aus der letzteren durch Destillation eine  $\delta\varepsilon$ -Heptensäure erhalten.

So schliesse ich denn mit der Bitte an die geehrten Herren Fachgenossen, uns dieses Arbeitsgebiet noch einige Zeit überlassen zu wollen.

Basel, October 1896, Universitätslaboratorium.

#### 446. M. v. Recklinghausen: Eine neue Schüttelmaschine für Laboratorien.

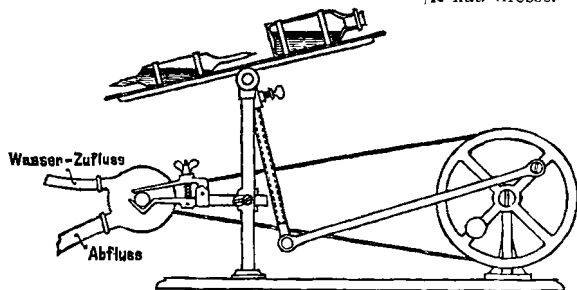
(Eingegangen am 10. October.)

Die meisten bisher bekannt gewordenen Schüttelmaschinen haben den Nachtheil, dass sie zu viel reibende Theile besitzen, welche erstens die Herstellung erschweren und vertheuern und zweitens durch die Laboratoriumsluft sehr stark angegriffen werden und dann die treibende Kraft unverhältnissmässig beanspruchen.

In der im Folgenden beschriebenen neuen Construction sind die reibenden Theile auf ein Minimum reducirt. Dadurch ist die Anfertigung der Maschine sehr vereinfacht. Sie leidet nicht unter dem Einfluss der schädlichen Luft des Laboratoriums, und es bedarf einer sehr geringen Kraft, um sie in Bewegung zu setzen.

Die Maschine besteht, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, aus zwei Haupttheilen, einem »Schaukeltisch« und einem Excenter, die auf gemeinsamer Bodenplatte montirt sind.

$\frac{1}{10}$  nat. Grösse.



Der Schaukeltisch ruht mit seiner Drehungsaxe auf 2 Säulen. An einer derselben wird zweckmässiger Weise die Turbine befestigt.

Der am Schaukeltisch befestigte nach unten gerichtete Hebel lässt sich verlängern und verkürzen und so die Grösse der Excursionen