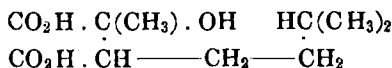


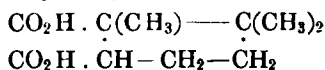
403. K. Auwers: Notiz über α -Methyl- α -oxy-*i*-hexylelessigsäure.

(Eingegangen am 1. October.)

Vor einiger Zeit haben Auden, Perkin und Rose¹⁾ einen vorläufigen Bericht über Versuche zur Synthese der Camphersäure gegeben. Die synthetisch gewonnene Säure

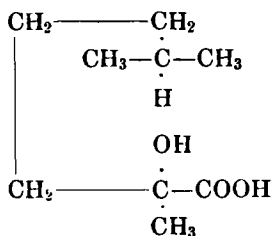


sollte durch Wasserabspaltung in die Säure



verwandelt werden. Nach Perkin's Ansicht kommt aber letztere Formel der Camphersäure zu. Die Wasserabspaltung verlief jedoch nicht in dem gewünschten Sinne, sondern führte zu einem Derivat der Maleïnsäure.

Ganz ähnliche Versuche habe ich vor mehreren Jahren gemeinsam mit J. Reis²⁾ angestellt. An Isoamylaceton wurde Blausäure angelagert und das entstandene Cyanhydrin durch Verseifung in die α -Methyl- α -oxy-*i*-hexylelessigsäure übergeführt. Geling es, aus dieser Säure im Sinne des Schemas Wasser abzuspalten, so sollte, falls die Bredt'sche Camphersäureformel richtig ist, eine Verbindung entstehen,



die mit dem Reductionsproduct einer der beiden campholytischen Säuren identisch sein musste. Die Versuche zur Wasserabspaltung wurden sowohl mit der freien Säure wie auch mit ihrem Methyl ester unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt, jedoch ohne den gewünschten Erfolg, denn sobald Wasser abgespalten wurde, entstanden wie bei den Perkin'schen Versuchen nicht ringförmige, sondern ungesättigte Verbindungen, indem vermuthlich das Hydroxyl mit einem Wasserstoffatom der benachbarten Methylengruppe austrat.

Ich sehe von der Wiedergabe dieser Versuche ab und beschreibe im Folgenden nur die Darstellung der Oxyssäure und ihres Methyl esters.

¹⁾ Chem. Centr.-Bl. 1899, II, 254.

²⁾ Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.

1 Mol.-Gew. Cyankalium wurde fein pulverisirt und mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Isoamylaceton in dem vierfachen Volumen Aether überschichtet. Dazu liess man langsam unter Eiskühlung 1 Mol.-Gew. reine concentrirte Salzsäure tropfen. Anfangs wurden die Gemische bald weiter verarbeitet, die Ausbeuten an Cyanhydrin und Oxysäure waren jedoch dann sehr unbefriedigend. Blieben die Gemische aber lange Zeit (10—13 Tage) an einem kühlen Orte stehen, so verlief die Umsetzung recht glatt.

Nach der angegebenen Zeit wurde der Aether abgegossen, mit dem doppelten Volumen concentrirter Salzsäure versetzt und das Gemisch wiederum 8 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich reichlich Salmiak abgeschieden, der abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen wurde.

Im Ganzen wurden 160 g Isoamylaceton in 8 Portionen zu 20 g verarbeitet.

Die Reactionsproducte dieser 8 Portionen wurden vereinigt, der Aether abdestillirt und der Rückstand so lange mit Wasserdampf behandelt, bis kein unverändertes Keton mehr überging. Etwa ein Viertel des angewandten Ketons wurde zurückgewonnen.

Während des Uebertreibens des Ketons schied sich im Kolben eine dicke, ölige Schicht ab, die nach dem Abheben sofort zu einem fettigen Kuchen erstarrte. Zur Reinigung wurde diese Rohsäure mehrfach mit kaltem Ligroin verrieben, stark abgesaugt und gepresst. Für die Weiterverarbeitung war dieses Product genügend rein; für die Analyse wurde die Säure zum Schluss aus siedendem Ligroin umkrystallisirt.

Im Ganzen wurden etwa 100 g reiner Säure aus 160 g Keton gewonnen. Das entspricht, wenn man das zurückgewonnene Keton in Rechnung stellt, gegen 60 pCt. der theoretischen Ausbeute.

0.2308 g Sbst.: 0.5234 g CO_2 , 0.2150 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 62.07, H 10.34.

Gef. » 61.85, » 10.35.

Die Säure krystallisirt aus heissem Ligroin in feinen, weissen Nadeln und schmilzt bei 77°. Perkin und seine Mitarbeiter, welche die Säure gleichfalls dargestellt haben, geben 66° als Schmelzpunkt an. In Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol ist der Körper sehr leicht, in Ligroin und Wasser schwer löslich.

Die Säure bildet ein krystallisirtes weisses Silbersalz, das sich am Licht braun färbt.

0.0822 g Sbst.: 0.0312 g Ag.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Ag}$. Ber. Ag 38.44. Gef. Ag 37.96.

Von den übrigen Salzen sei das charakteristische weisse Kupfersalz hervorgehoben.

Methylester. Zur Gewinnung ihres Methylesters wurde die Säure mit Kalilauge genau neutralisirt, die Lösung eingedampft, das erhaltene Kaliumsalz bei 130° getrocknet und dann mit Methylalkohol und Jodmethyl 8 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch wurde der Methylalkohol auf dem Wasserbade abdestillirt und der Ester, der gegen Permanganat beständig, also frei von ungesättigten Substanzen war, durch fractionirte Destillation gereinigt.

Der Methylester ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, fruchtartigem Geruch. Unter gewöhnlichem Druck siedet er bei 215°, unter 43 mm Druck bei 127°.

0.2846 g Subst.: 0.6630 g CO₂, 0.2736 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₃. Ber. C 63.83, H 10.64.

Gef. » 63.53, » 10.69.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

404. G. M. Tucker und B. Tollens: Ueber den Gehalt der Platanenblätter an Nährstoffen und die Wanderung dieser Nährstoffe beim Wachsen und Absterben der Blätter¹⁾.

[Eingegangen am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.]

I. Einleitung.

Die Frage, ob die in den Blättern der Laubbäume enthaltenen Stoffe beim Absterben der Blätter im Herbste theilweise in den Stamm und in die holzigen Theile der Aeste zurückwandern oder nicht, wird meistens auf die Weise beantwortet, dass die besonders werthvollen Bestandtheile, d. h. Kali, Phosphorsäure und Stickstoff in den Stamm, die Aeste, das Holz der Zweige zurückwandern, Kieselensäure und Kalk dagegen nicht, sodass in abgestorbenen Blättern sich diese letzteren in grossen Mengen vorfinden müssen, dagegen Kali und Phosphorsäure nur in geringer Quantität vorhanden sind, und man hat dies wohl als Beispiel des praktischen Haushaltes der Natur angeführt, welche die nützlichsten Stoffe der alternenden Blätter vor dem Abfallen und Verlorengehen der letzteren rückwärts in den nicht im Winter absterbenden Stamm zurückführt, wo sie im nächsten

¹⁾ Auszug aus der Göttinger Dissertation von Dr. G. M. Tucker und einer im Journal für Landwirthschaft erscheinenden ausführlicheren Abhandlung.