

337. Fr. Fichter und Sylvain Hirsch: Versuche zu einer neuen Synthese $\gamma\delta$ -ungesättigter Säuren.

(Eingegangen am 19. Juni 1901.)

Bei der Condensation der Aldehyde mit Fettsäuren erhält man bei Verwendung geeigneter Methoden ungesättigte Säuren mit einer Doppelbindung zwischen dem ursprünglichen endständigen Kohlenstoffatom des Aldehyds und dem α -Kohlenstoffatom der Fettsäure: führt man die Reaction mit einem ungesättigten Aldehyd durch, so gewinnt man Säuren mit zwei Doppelbindungen, wie die bekannten Perkin'schen Synthesen der Cinnametyl-acrylsäure, -crotonsäure und angelicasäure¹⁾ beweisen. Jene Säuren enthalten die zwei Doppelbindungen in den Stellungen $\alpha\beta$ und $\gamma\delta$, und wenn man sie der Reduction unterwirft, so gehen sie in einfach ungesättigte Säuren mit der Doppelbindung in $\beta\gamma$ -Stellung über: diese Erscheinung ist von Fittig²⁾ und von v. Baeyer³⁾ an einer Reihe von Beispielen bewiesen und durch Thiele⁴⁾ neuerdings zu einer Theorie ausgebaut worden.

Wenn man die Condensation eines ungesättigten Aldehydes mit einer Säure so eurichten könnte, dass eine Säure mit zwei Doppelbindungen in den Stellungen $\beta\gamma$ und $\delta\epsilon$ entstand, so musste diese sich nach den bisherigen Erfahrungen durch Reduction überführen lassen in eine $\gamma\delta$ -ungesättigte Säure und es war damit ein neuer Weg zur Synthese dieser Klasse von Säuren gegeben⁵⁾. Nun ist es aber nicht möglich, die Condensation in dem Sinne zu leiten, dass der Aldehyd direct am β -Kohlenstoff der verwendeten Säure eingreift, ausser wenn die β -Methylenwasserstoffatome unter dem Einfluss negativer Gruppen beweglich gemacht sind: wir wählten daher für unsere Versuche die Bernsteinsäure in der Hoffnung, aus dem erhaltenen Condensationsproduct die mittelständige Carboxylgruppe abspalten zu können.

In der That gelang auch der erste Schritt, die Darstellung der in Bezug auf die endständige Carboxylgruppe $\beta\gamma\text{-}\delta\epsilon$ -ungesättigten Cinnametylitaconsäure,



¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1877, I, 403.

²⁾ Piperinsäure und Hydropiperinsäure, Ann. d. Chem. 227, 31 (1885), und diese Berichte 20, 414 [1887]; Sorbinsäure und Hydrosorbitsäure, Ann. d. Chem. 255, 12 (1889).

³⁾ Dihydro- und Tetrahydro-tephrephthalsäure, Ann. d. Chem. 251, 278 [1889]; Baeyer und Rupe, Muconsäure und Hydromuconsäure, Ann. d. Chem. 256, 1 (1889).

⁴⁾ Ann. d. Chem. 306, 87 [1890].

⁵⁾ Vergl. Fichter, diese Berichte 29, 2367 [1896].

ohne Schwierigkeiten aus Zimmtaldehyd und Bernsteinsäureester nach der Methode von Claisen¹⁾: und dass die Säure die ihr zugeschriebene Constitution besitzt, konnten wir durch Reduction zur Phenaethylidenbrenzweinsäure,



durch Umlagerung derselben zur Phenäthylitaconsäure,



und durch die schliessliche Reduction der Letzteren zur Phenäthylbrenzweinsäure,



auf dem classischen, von Fittig und von v. Baeyer bei ihren Arbeiten mit zweifach ungesättigten Säuren beschrittenen Wege nachweisen. Die Phenäthylidenbrenzweinsäure repräsentirt den Typus einer in Bezug auf die endständige Carboxylgruppe $\gamma\delta$ -ungesättigten Säure, aber sie enthält noch eine mittelständige Carboxylgruppe, deren Abspaltung wir nicht erreicht haben.

Cinnametylitaconsäure.

Durch Condensation von ein Mol.-Gew. Zimmtaldehyd mit einem Mol.-Gew. Bernsteinsäureester bei Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat resultirt eine dunkelbraune, gallertartige Masse, deren wässrige Lösung beim Ansäuern und Extrahiren mit Aether nur sehr unreines Product liefert. Ein Theil dieser Rohsäure wird durch Behandlung mit Chloroform in krystallinischem Zustand isolirt; die Hauptmenge aber wird in den Ester verwandelt und dieser im Vacuum destillirt. Man erhält dabei den Ester als farbloses Oel, das durch Verseifung fast reine Säure giebt. Die Cinnametylitaconsäure krystallisirt in weissen, feinen, glänzenden, wolligen Nadelchen aus Aceton und schmilzt bei $215-218^\circ$ unter Zersetzung; sie ist unlöslich in Chloroform, Wasser und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Eisessig, leichter in Aether und Aceton.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 67.24, H 5.13.

Gef. • 67.33, » 5.27.

Calciumsalz: feinpulveriger Niederschlag aus mikroskopischen Nadelchen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Ca 13.89, aq 6.6.

Gef. » 13.74, » 7.5.

Als Nebenproduct entsteht bei dieser Condensation ein Kohlenwasserstoff, der bei der Destillation des Esters in Folge seines niedrigeren Siedepunktes isolirt werden kann; er krystallisirt in grossen durchsichtigen Tafeln aus Benzol, schmilzt bei 124° und verdankt

¹⁾ Diese Berichte 23, 976 [1890].

seine Bildung offenbar der Condensation von zwei Zimmtaldehydmolekülen mit einer Bernsteinmolekel unter Abspaltung von Kohlendioxyd. Er ist aufzufassen als 1.8-Diphenylocta-1.3.5.7-tetren,



$\text{C}_{20}\text{H}_{18}$. Ber. C 93.02, H 6.98.

Gef. » 92.98, » 6.85.

Phenäthylidenbrenzweinsäure.

Cinnamylitaconsäure liefert bei der Reduction mit überschüssigem Natriumamalgam in kalter, zeitweise neutralisirter Lösung die Phenäthylidenbrenzweinsäure. Sie krystallisiert aus Benzol in Warzen, die aus feinen weissen, radial angeordneten Nadelchen bestehen; aus Aether kommt sie in büschelförmig gruppierten Täfelchen. Sie schmilzt bei 112° und ist leicht löslich in Benzol, Aceton und Aether, ziemlich leicht in Wasser, fast unlöslich in Eisessig.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 66.66, H 5.98.

Gef. » 66.48, » 6.24.

Calciumsalz: glänzende, in Wasser schwer lösliche Flitterchen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ca 12.99, aq 11.70.

Gef. » 12.83, » 12.10.

Baryumsalz: schuppenartige, schwach glänzende Krystallaggregate, in Wasser etwas leichter löslich als das Calciumsalz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Ba 35.40, aq 4.65.

Gef. » 35.33, » 4.98.

Phenäthylitaconsäure.

Durch 30-stündiges Kochen mit dem Zehnfachen des zur Neutralisation nötigen Natriumhydroxyds in 25-procentiger, wässriger Lösung lagert sich die Phenäthylidenbrenzweinsäure um in die Phenäthylitaconsäure:



Diese Umlagerung verläuft mit guter Ausbeute, was leicht verständlich erscheint, wenn man in Berücksichtigung zieht, dass die Phenäthylidenbrenzweinsäure die Constitution der fetten Aticonsäuren von Fittig besitzt; diese aber lagern sich beim Kochen mit Natronlauge zu mehr als 70 pCt. in die entsprechende Itaconsäure um¹⁾.

Die Phenäthylitaconsäure krystallisiert aus Benzol oder noch schöner aus Wasser in weissen, langen, glänzenden, büschelig verwachsenen Nadeln vom Schmp. 153° .

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 66.66, H 5.98.

Gef. » 66.39, » 5.98.

¹⁾ Ann. d. Chem. 304, 221 und 325 [1899].

Calciumsalz: weisser, anscheinend amorpher Niederschlag.

$C_{13}H_{12}O_4Ca + H_2O$. Ber. Ca 13.79, aq 6.20.

Gef. » 13.59, » 6.31.

Phenäthylbrenzweinsäure.

Die Phenäthylitaconsäure wird durch einen grossen Ueberschuss von Natriumamalgam in sauer gehaltener warmer Lösung reducirt zur Phenäthylbrenzweinsäure, die aus einer Mischung von Benzol und Petroläther in breiten, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisiert. Der Schmelzpunkt derselben stieg beim Liegen an der Luft bei Sommertemperatur von 83° bis auf 95° und zwar offenbar unter Bildung des Anhydrids.

$C_{13}H_{14}O_3$. Ber. C 71.55, H 6.42.

Gef. » 70.75, » 6.85.

Eine genauere Untersuchung dieser Verhältnisse ist uns wegen Materialmangel nicht möglich gewesen.

Basel, Juni 1901. Universitätslaboratorium.

338. Hans Rupe und Max Bonus: Ueber Cineolsäure.

[III. Abhandlung¹⁾.]

(Eingegangen am 19. Juni 1901.)

In der ersten Abhandlung über die Cineolsäure wurde neben der Untersuchung über die Constitution der Säure — wobei die zweite Formel von Wallach²⁾ bestätigt werden konnte — auch das Verhalten des typischen Sauerstoffatoms des Cineolringes und die in diesem herrschenden Spannungsverhältnisse einer näheren Berücksichtigung unterzogen. Es hat sich hierbei gezeigt, dass die Spannung vom Cineol zur Cineolsäure hin abnimmt; als Maass für diese Zustände kann das Verhalten gegenüber den Halogenwasserstoffsäuren gelten: Cineol wird durch dieselben sehr leicht, Cineolsäure garnicht mehr, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur nicht, aufgespalten. Die Valenzen der beiden, das »Brückensauerstoffatom« tragenden Kohlenstoffatome dürften im Cineol eben bedeutend stärker abgelenkt sein, als dies in der Cineolsäure der Fall ist; andererseits muss die Cineolsäure, wenn das schliessende Sauerstoffatom entfernt wird, in eine offene Kette übergehen, während im Cineol in diesem Falle die cyclische Verbindung (ein Terpin- oder Limonen-Derivat) bestehen bleibt. In der Mitte zwischen beiden, aber näher dem Cineol, steht nun die

¹⁾ Erste Abhandlung: diese Berichte 33, 1129 [1900]; zweite Abhandlung: diese Berichte 33, 3541 [1900].

²⁾ Ann. d. Chem. 291, 350 [1896].