

- I. 0.1800 g Subst.: 20.3946 g C_6H_6 , 0.320^0 Gefrierpunktserniedrigung. —
 II. 0.2764 g Subst.: 20.3946 g C_6H_6 , 0.480^0 Gefrierpunktserniedrigung.

$C_8H_{12}O_2$. Mol.-Gew.: Ber. 140. Gef. 137.8, 141.1.

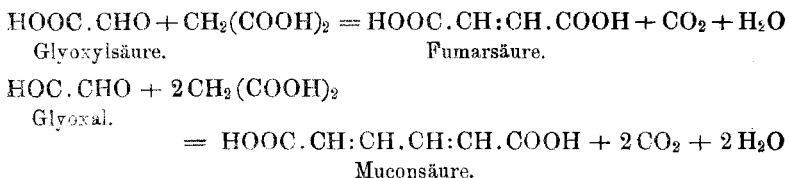
Das Lacton der γ, ϵ -Dimethyloxyhydrosorbinsäure enthält ebenso wie dasjenige der Oxydihydrosorbinsäure (Sorbinöl) ein in obiger Formel durch den Stern (*) angedeutetes asymmetrisches Kohlenstoffatom. Während das aus dem Saft der Vogelbeeren isolirte Sorbinöl¹⁾ (Parasorbinsäure) ein Rechtsdrehungsvermögen von $+40.8^0$ besitzt, ist das synthetisch dargestellte Dimethyloxyhydrosorbinsäurelacton optisch inactiv, aber sehr wahrscheinlich racemisch, spaltbar.

177. O. Doebner: Synthese der Muconsäure aus Glyoxal und Malonsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 20. Februar 1902.)

Die durch Wechselwirkung von Glyoxylsäure, Malonsäure und Pyridin vor Kurzem bewirkte Synthese der Fumarsäure²⁾ veranlasste den Versuch, statt der Glyoxylsäure das Glyoxal der analogen Reaction zu unterwerfen. Es konnte bei gleichem Verlauf die Bildung von Muconsäure erwartet werden:



Diese Annahme hat in der That ihre Bestätigung gefunden. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt: 30 g Glyoxal (1 Mol.), 162 g Malonsäure (3 Mol.) und 180 g Pyridin wurden 3—4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die erkaltete, gelbbraune Lösung wurde in überschüssige, mit Eis gekühlte, verdünnte Schwefelsäure gegossen und wiederholt ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine braungelbe, pulverige Säure, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in farblosen Nadeln sich ausschied, welche bei 292^0 unter Zersetzung schmolzen. Dieselbe erwies sich durch die Analyse als identisch mit Muconsäure. Die bei 120^0 getrocknete Säure ergab:

¹⁾ Doebner, diese Berichte 27, 344 [1894].

²⁾ Doebner, diese Berichte 34, 53 [1901].

0.1147 g Sbst.: 0.2137 g CO₂, 0.0495 g H₂O.

C₆H₆O₄. Ber. C 50.70, H 4.22.

Gef. » 50.81, » 4.79.

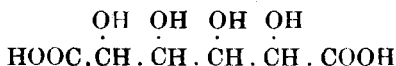
Das Silbersalz, ein weisses, krystallinisches Pulver, ergab:

0.2104 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 0.1268 g Ag.

C₆H₄O₄Ag₂. Ber. Ag 60.67. Gef. Ag 60.26.

Die Ausbeute an Muconsäure ist nur eine geringe: aus 30 g Glyoxal wurden 1.5 g Muconsäure erhalten.

Die Muconsäure wurde synthetisch bisher nicht dargestellt. Sie wurde bekanntlich von v. Baeyer und Rupe¹⁾ aus der Schleimsäure



durch die Zwischenglieder Dichlormuconsäure — Hydromuconsäure — β , γ -Dibromadipinsäure und schliessliche Behandlung der letzteren Säure mit Alkalien erhalten. Die genannten Autoren geben an, dass die Säure bei 260° noch nicht geschmolzen sei, dagegen wird der genaue Schmelzpunkt nicht bezeichnet. Die aus Glyoxal synthetisch gewonnene Säure schmilzt, wie oben erwähnt, genau bei 292°. Um Zweifel an der Identität beider Säuren auszuschliessen, wurde der Methyl ester der aus Glyoxal erhaltenen Säure dargestellt durch 3-stündige Digestion ihres Silbersalzes mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr im Wasserbade. Derselbe, aus heissem Alkohol in langen Nadeln krystallisierend, zeigte den Schmp. 158°. v. Baeyer und Rupe²⁾ geben den Schmelzpunkt des Muconsäuredimethylesters als bei 154° liegend an. Trotz der geringen Abweichung beider Beobachtungen dürfte die Identität beider Säuren wohl kaum zweifelhaft sein.

Auch bei Ausführung vorstehender Versuche bin ich von Hrn. Dr. S. Gärtner in sehr dankenswerther Weise unterstützt worden.

178. J. W. Brühl: Ueber die Constitution des sogenannten Nitrosourethans.

(Eingegangen am 9. März 1902.)

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die Spectrochemie des Stickstoffs habe ich angenommen, dass das von Joh. Thiele³⁾ durch Reduction von Nitrourethan gewonnene sogenannte Nitrosourethan in Wahrheit eine Diazoverbindung sei, ähnlich dem sogenannten Nitrosoäthylurethan, welches durch Nitrosirung von Aethylurethan dargestellt

¹⁾ v. Baeyer und Rupe, Ann. d. Chem. 256, 22 [1889].

²⁾ Ebenda 256, 25 [1889].

³⁾ J. Thiele, Ann. d. Chem. 288, 304 [1895].