saurem Silber erhält man das *Silbersalz* als weissen voluminösen Niederschlag, der sich am Licht bald dunkel färbt.

I. 0,1201 g im Vacuum getrocknet gaben 0,0674 Ag.

II. 0,1094 g gaben 0,0973 CO₂ und 0,0284 H₂O.

	Berechnet für C ₄ H ₄ AgO ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	24,87	—	24,25
H	2,59	—	2,88
Ag	55,95	56,12	—

Die Säure selbst wurde durch Zersetzung des Calciumsalzes mit Salzsäure und Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether gewonnen. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Flüssigkeit destillirt. Das Thermometer stieg rasch bis 180° und zwischen 180 und 181° destillirte die Säure als wasserhelle Flüssigkeit über. Beim Abkühlen erstarrt sie krystallinisch und die durch Abpressen gereinigten Krystalle schmelzen erst bei 18 bis 19° wieder. Beim Stehen unter dem Exsiccator verflüchtigt sich die Säure sehr rasch.

Setzt man zu einer Lösung der Säure in Schwefelkohlenstoff Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, so tritt auch nach längerem Stehen keine sichtbare Veränderung ein.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dafs diese Säure von den drei bekannten Crotonsäuren verschieden ist.

8) Constitution der Vinaconsäure;

von R. Fittig.

Aus der Bildung der Vinaconsäure ergibt sich als ungewungenster Ausdruck für ihre Constitution die Formel :

d. h. sie ist als eine *Vinylmalonsäure* *) aufzufassen. Durch

*) So haben wir sie auch in unseren vorläufigen Mittheilungen genannt.

die Einwirkung gleicher Molecule Aethylenbromür und Natriummalonsäureäther auf einander entsteht zunächst der Aether der Bromäthylmalonsäure, der dann unter Abspaltung von Bromwasserstoff in den Aether der Vinaconsäure übergeht.

Mit dieser Auffassung der Vinaconsäure steht auch ihr chemisches Verhalten, namentlich ihr so leicht erfolgender Uebergang in Bromäthylmalonsäure und Carbobutyrolactonsäure im besten Einklang. Bei unbefangener Betrachtung der vorstehend beschriebenen Resultate wird man leicht erkennen, daß zwischen der Vinaconsäure und der isomeren Carbobutyrolactonsäure nahezu die gleichen Beziehungen bestehen, wie zwischen der Teraconsäure und der Terebinsäure. Die Zersetzung der Vinaconsäure beim Erhitzen würde dann den Gleichungen :

entsprechend verlaufen. Die Bildung des Butyrolactons ist eine Folge der so vielfach beobachteten Tendenz ungesättigter Säuren, in die gesättigten Lactone überzugehen. Mehr Schwierigkeit bietet das Verständniß der einbasischen Säure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, welche danach als *Vinyllessigsäure* aufzufassen wäre, die aber von der flüssigen Isocrotonsäure (Geuther's Quartenylsäure), der man gewöhnlich diese Constitution zuschreibt, in allen Eigenschaften verschieden ist. Es liegen indess keine Thatsachen vor, welche es wahrscheinlich machen, geschweige denn es beweisen, daß der Isocrotonsäure wirklich die Formel

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH}$ zukommt. Alles, was wir über diese Säure wissen, spricht eher gegen, als für diese Formel. So liefert nach den Versuchen von Kolbe *) die Isocrotonsäure mit Brom dieselbe Dibrombuttersäure wie die feste Crotonsäure und auch Friedrich **) kommt bei seiner Untersuchung über die Chlorcrotonsäuren zu dem Schluss, dass die Chlorisocrotonsäure (Chlorquartenylsäure von Geuther), aus welcher die Isocrotonsäure mit Natriumamalgam erhalten wird, kein Substitutionsproduct einer Säure $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH}$ sein könne.

Nachdem diese Untersuchung bereits abgeschlossen und nicht allein als Dissertation gedruckt war, sondern die wesentlichen Resultate auch in zwei allerdings kurzen Notizen der deutschen chemischen Gesellschaft ***) mitgetheilt waren, hat Perkin jr. †), augenscheinlich ohne vorher die Arbeit von Röder gekannt zu haben, die Vinaconsäure und die einbasische Säure nochmals dargestellt. Seine Arbeit enthält thatsächlich nichts Neues, sondern ist, abgesehen von kleinen Differenzen in den Schmelz- und Siedepunkten und abgesehen davon, dass er die Bildung von Butyrolacton beim Erhitzen der Vinaconsäure ganz übersah, im wesentlichen nur die Bestätigung einiger Beobachtungen von Röder. Hinsichtlich der Constitution der Verbindungen kommt er indess zu anderen Schlussfolgerungen. Nach ihm ist die Vinaconsäure als *Trimethylen-dicarbonensäure* :

und die daraus entstehende einbasische Säure als *Trimethylen-monocarbonensäure* :

*) Journ. f. prakt. Chemie N. F. **25**, 397.

) Diese Annalen **219, 322.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 372 und 2592.

†) Dasselbst **17**, 54 und 323.

aufzufassen. Die Möglichkeit, daß den Säuren diese Formeln zukommen, gebe ich ohne Weiteres zu, aber ich suche vergebens, auch in der zweiten, nach der Lectüre von Röder's Arbeit geschriebenen Notiz von Perkin nach irgend welchen stichhaltigen Beweisen für diese Auffassung. Perkin wandte bei seinen Versuchen doppelt so viel Natriumäthylat als Röder an und glaubt deshalb, daß die Reaction nach der Gleichung :

verlaufe. Abgesehen von der Annahme eines ganz hypothetischen Dinatriummalonsäureäthers, zeigen nun aber die Versuche von Röder, daß die Reaction zu demselben Körper führt, wenn nur die zur Bildung von Mononatriummalonsäureäther erforderliche Menge von Natrium angewandt wird, ja Versuche, welche Herr Ennes in der letzten Zeit auf meine Veranlassung angestellt hat, haben uns gezeigt, daß der Process sehr viel glatter verläuft und die Ausbeute an Vinaconsäure viel größer ist wenn man nach Röder nur 1 Atomgew. Natrium auf 1 Mol. Malonsäureäther anwendet, als wenn man nach Perkin verfährt. Man müßte danach annehmen, daß der nach Analogie mit den sonstigen Reactionen des Äthylenbromids doch wahrscheinlich zuerst gebildete Bromäthylmalonsäureäther sich nach der Gleichung :

spaltet. Ich muß gestehen, daß mir dieser Vorgang wenig wahrscheinlich ist und daß ich vergebens nach einem Analogiefall dafür gesucht habe. Noch unwahrscheinlicher kommt mir aber die Annahme von Perkin vor, daß dieser Bromäthylmalonsäureäther zunächst mit einem anderen Molecul Natrium-

malonsäureäther nicht das Bromatom abgeben, sondern ein Wasserstoffatom gegen Natrium austauschen soll.

Perkin sieht eine Bestätigung für seine Auffassung der Säuren darin, daß Brom auf die Verbindungen bei niedriger Temperatur nicht oder nur langsam einwirkt, während er eigentlich erwartet hatte, daß das Brom, analog^o wie bei Freund's Versuchen, den Trimethylenring sprengen werde. Nun wirkt aber in vielen Fällen das Brom auf sogenannte ungesättigte Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder äußerst langsam ein. Ich erinnere nur an das Verhalten der Fumarsäure, der Mесаconsäure, der Teraconsäure, der Terebilsäure, der Aconsäure, der Ortho- und Paracumar-säure, der β -Hydropiperinsäure. Beweist dieses Verhalten nach Perkin, daß in den Säuren ein Trimethylenring vorkomme, oder nach Freund, daß in ihnen keiner enthalten sei?

Gegen Bromwasserstoff verhält sich die Vinaconsäure aber genau wie andere ungesättigte Säuren, und man muß, um Perkin's Formeln aufrecht zu erhalten, mit ihm annehmen, daß das Band zwischen einfach gebundenen, ganz gesättigten Kohlenstoffatomen durch Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur schon gelöst werde. Da die Vinaconsäure ferner das Verhalten einer ganzen Reihe von ungesättigten Säuren zeigt, beim kurzen Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in die isomeren Lactone oder Lactonsäuren überzugehen, so muß man ferner annehmen, daß auch verdünnte Schwefelsäure schon einfach gebundene Kohlenstoffatome wieder trenne. Ebenso muß dem Uebergang der Vinaconsäure in Butyrolacton in der Wärme eine Sprengung des Trimethylenringes vorangehen. Ich muß gestehen, daß mir alle diese Annahmen recht willkürlich vorkommen, ein Ring von drei durch einfache Bindungen verknüpften Kohlenstoff-

atomen sollte doch eine gewisse Stabilität zeigen und nicht bei allen Reactionen aus einander fallen.

Am wenigsten stichhaltig scheinen mir nun die Gründe zu sein, welche Perkin aus der Beständigkeit der Verbindungen ableitet, die er durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Acetessigäther und Benzoylessigäther dargestellt hat. Was hat der Umstand, daß diese Verbindungen sich beim Kochen mit Alkalien nicht wie andere substituirte Acetessigäther in Ketone und Säuren spalten, mit der Constitution der Vinaconsäure zu thun? Woher weiß es denn Herr Perkin, daß Vinylacetessigsäure und Vinylbenzoylessigsäure sich beim Kochen mit Alkalien wie die Allylacetessigsäure und Allylbenzoylessigsäure verhalten *müssen*? oder kann Herr Perkin einen auch nur einigermaßen plausibelen Grund dafür angeben, weshalb die von ihm für Trimethylenverbindungen gehaltenen Säuren diese Spaltungen nicht zeigen? Die Dimethylacetessigsäure und Perkin's Acetyltrimethylencarbonsäure :

sind in Bezug auf die Keton- und Säurespaltung ganz analog constituirte Verbindungen, wenigstens ebenso analog, wie die Aethyl- und Vinylacetessigsäure :

und wenn Herr Perkin annimmt, daß die Gruppe $\begin{array}{c} -\text{CH}_2 \\ | \\ -\text{CH}_2 \end{array}$ es sei, welche diese Spaltung hindere, so sehe ich nicht ein, warum man nicht ebenso gut der Gruppe $-\text{CH=CH}_2$ eine solche

Wirkung zuschreiben kann. Es sind das eben Behauptungen, aber keine Beweise.

Doch genug! Ich habe schon oben bemerkt, daß ich die Möglichkeit, daß Perkin's Formeln richtig sind, nicht in Abrede stellen will. Vor der Hand scheint mir die Sache aber noch nicht spruchreif zu sein und die Auffassung der Vinaconsäure als Vinylmalonsäure besser mit den beobachteten Thatsachen zu harmoniren, als Perkin's Ansicht. Perkin hat nicht *einen* Versuch zur Bestätigung seiner Annahme mitgetheilt, Fragen, wie die vorliegende, können aber nur auf dem Weg des Experiments und nicht durch vorgefaßte Meinungen und wenig begründete Behauptungen entschieden werden. Ich werde auf diesen Gegenstand zurückkommen, sobald das im Anschluß an die Arbeit von Röder und schon vor den Publicationen Perkin's von Herrn Marburg begonnene Studium der Einwirkungsproducte von Aethylenbromid auf Isobernsteinsäureäther und von Propylenbromid auf Malonsäureäther zum Abschlufs gelangt ist.

9) Ueber die α - und β -Hydropiperinsäure;

von Ludwig Weinstein.

Nach den Untersuchungen von Buri und Fittig*) liefert die Piperinsäure beim Behandeln mit Natriumamalgam je nach den Versuchsbedingungen zwei isomere Hydropiperinsäuren, welche in ihrem chemischen Verhalten die außerordentlich merkwürdige Verschiedenheit zeigen, daß die eine derselben, die länger bekannte α -Säure, mit Brom ein gut charakterisirtes Additionsproduct bildet, sich aber nicht mit Wasserstoff verbindet, während umgekehrt die β -Säure mit Brom kein Additionsproduct liefert, dagegen durch Wasser-

*) Diese Annalen **216**, 171.