

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXVI. Bandes erstes Heft.

Untersuchungen über Säuren aus der Acryl-
säure-Reihe;

von *E. Frankland* und *B. F. Duppá*.

- 1) Umwandlung der Säuren aus der Milchsäure-
Reihe in die der Acrylsäure-Reihe.

(Gelesen vor der Chemical Society zu London am 15. Juli 1865.)

Die Acrylsäure- oder Oelsäure-Reihe, wenn sie auch durch eine ziemlich zahlreiche Anzahl von Gliedern repräsentirt ist, hat bisher merkwürdigerweise nur in geringerem Grade die Aufmerksamkeit der Chemiker zugewendet erhalten, und dies gilt namentlich in Beziehung auf die Frage, welche Constitution diesen Säuren zukommt. Dafs diese Reihe vergleichungsweise so vernachlässigt worden ist, beruht ohne Zweifel darauf, dafs die zu ihr gehörigen Säuren bisher eine sehr isolirte Stellung einnahmen, so fern sie nur wenig Verknüpfungspunkte nach anderen Familien organischer Verbindungen hin boten, von welchen aus sich eine wahrscheinliche Hypothese über ihre innere Architectur hätte bilden lassen. Wir haben jedoch das Vertrauen, dafs die Eröffnung eines

neuen Pfades, welcher einen leichteren Zugang zu dieser Reihe gestattet, wesentlich zur Vervollständigung der Erkenntniss dieser Säuren beitragen wird, namentlich da dieselbe zugleich eine Ansicht über ihre Structur erschließt, welche kaum einen Zweifel bezüglich ihrer atomistischen Constitution läßt.

Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Leucinsäure- oder Diäthoxalsäure-Aethyläther.

Bei allmählichem Zusatze von Dreifach-Chlorphosphor zu Leucinsäureäther tritt eine beträchtliche Temperaturerhöhung ein und Ströme von Chlorwasserstoffsäure werden entwickelt. Zur Vervollständigung der Einwirkung ist es jedoch nöthig, das Gemische in einem Destillationsapparat, welcher das Verdampfende condensirt zurückfliessen läßt, einige Stunden lang zu erhitzen, bei welcher Operation sich eine beträchtliche Menge amorphen Phosphors abscheidet. Sobald die Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure aufgehört hat, muß der Inhalt der Retorte fast bis zur Trockne abdestillirt und das Destillat vorsichtig mit Wasser gemischt werden. Eine Schichte einer ätherischen Flüssigkeit sammelt sich dann an der Oberfläche, welche nach wiederholtem Waschen, erst mit Wasser und dann mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natrium, zwischen 162 und 168^o C. siedet.

Mehrere Unzen Leucinsäureäther gaben bei dieser Behandlung etwa zwei Drittheile ihres Volums von diesem ätherartigen Product. Nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium ging der gröfsere Theil desselben bei der Rectification bei 165^o C. über. Diese Flüssigkeit war vollkommen frei von Chlor und ergab bei der Analyse die folgenden Resultate :

0,2885 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,709 CO₂
und 0,2549 H₂O.

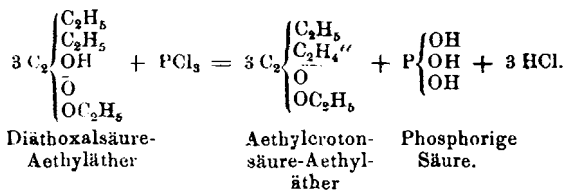
Diese Zahlen entsprechen, wie sich aus der nachstehenden Vergleichung ergibt, der Formel $C_8H_{14}O_2$.

	berechnet		gefunden
C_8	96	67,60	67,02
H_{14}	14	9,86	9,82
O_2	32	22,54	—
	142	100,00.	

Auf Grund von Betrachtungen, welche weiter unten ihren Platz finden, sehen wir diesen Körper an als den Aethyläther der Aethylcrotonsäure, welche letztere Crotonsäure ist, in der 1 At. Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist :



Der Aethylcrotonsäure-Aethyläther entsteht also durch die Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Diäthoxal-säure-Aethyläther, gemäß der Gleichung :



Der Aethylcrotonsäure-Aethyläther ist eine farblose durchsichtige leicht bewegliche Flüssigkeit von brennendem Geschmack und sehr durchdringendem Geruch, welcher zugleich an den von Pfeffermünzöl und den von Pilzen erinnert. Er ist fast unlöslich in Wasser, welchem er jedoch seinen eigenthümlichen Geschmack und Geruch in hohem Grade mittheilt. Alkohol und Aether lösen ihn nach allen Verhältnissen. Sein specifisches Gewicht ist = 0,9203 bei 13° C. Der Luft ausgesetzt oxydirt er sich nicht, und durch Wasser wird er nicht zersetzt. Er siedet bei 165° C. und destillirt ohne Zersetzung zu erleiden. Eine Bestimmung der Dampfdichte nach Gay-Lussac's Verfahren ergab die folgenden Data :

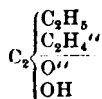
Gewicht der angewandten Substanz	0,1725 Grm.
Beobachtetes Volum des Dampfes	54,66 CC.
Temperatur des Bades	190° C.
Barometerstand	752 MM.
Höhe des Quecksilberstands in der Röhre über den aufserhalb	94,5 MM.
Der Höhe der Wallrathsäule entsprechende Quecksilbersäule	15,7 MM.

Aus diesen Daten berechnet sich die Dampfdichte zu 4,83, während die der oben gegebenen Formel für eine Condensation auf 2 Volume ($H_2O = 2$ Vol.) entsprechende theoretische Zahl 4,90 ist.

Bei dem Kochen des Aethylcrotonsäure-Aethyläthers mit alkoholischer Kalilösung wird er vollständig zersetzt unter Bildung von Alkohol und dem Kaliumsalz der Aethylcrotonsäure. Nach Behandlung der Lösung mit Wasser und Verjagen des Alkohols durch Verdampfen wurde das äthylcrotonsäure Kalium mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt und der Destillation unterworfen. Eine ölige Flüssigkeit ging zusammen mit viel Wasser über und erstarrte noch bevor sie aus dem Kühlapparat austrat, so dafs dieser warm gehalten werden mußte um eine Verstopfung desselben durch das krystallinische Product zu verhüten. Die ganze Menge des Destillats zeigte bei dem Erwärmen das Aussehen eines farblosen, auf der Oberfläche des Wassers schwimmenden Oels, und bei dem Erkalten erstarrte die ölige Schichte zu einer Masse glänzender Krystalle, deren einige sich abwärts in das Wasser bis zu einer Tiefe von 4 Zoll erstreckten. Diese Krystalle sind, zwischen Fließpapier geprefst und über Schwefelsäure im leeren Raume getrocknet, specifisch schwerer als Wasser, obgleich das Oel, welches durch das Schmelzen derselben entsteht, auf Wasser schwimmt. Bei der Analyse ergaben sie folgende Resultate :

0,2524 Grm. gaben 0,5799 CO_2 und 0,2002 H_2O .

Diese Zahlen entsprechen den nach der Formel der Aethylcrotonsäure



sich berechnenden :

	berechnet		gefunden
C ₆	72	63,15	62,66
H ₁₀	10	8,77	8,81
O ₂	32	28,08	—
	114	100,00.	

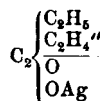
Die *Aethylcrotonsäure* krystallisirt sehr leicht nach dem Schmelzen in großen glänzenden vierseitigen Prismen, welche bei 39,5° C. schmelzen und einen eigenthümlichen, etwas dem eines Gemisches von Pyrogallussäure und Benzoësäure ähnlichen Geruch besitzen. Sie sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur, ist sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether, aber nur wenig in Wasser. Ihre wässerige Lösung röthet Lackmus stark und neutralisirt die stärksten Basen. Die Salze der Aethylcrotonsäure zeichnen sich im Allgemeinen durch die Leichtigkeit aus, mit welcher sie bei dem Verdampfen ihrer Lösungen basisch werden. Das Kalium-, das Natrium- und das Baryumsalz sind seifenartig, namentlich die beiden ersteren, die sich aus ihren concentrirten Lösungen ausscheiden und auf der Oberfläche derselben schwimmen. Das Silber-, das Kupfer- und das Bleisalz sind in Wasser nur sehr wenig löslich.

Das *Silbersalz* der Aethylcrotonsäure wird durch Mischen mäfsig concentrirter Lösungen des Ammoniumsalzes und von salpetersaurem Silber als ein weißer krystallinischer Niederschlag erhalten. Auf einem Filter mit Wasser gut gewaschen und dann im leeren Raume getrocknet ergab es bei der Analyse die folgenden Zahlen :

I. 0,4022 Grm. gaben 0,4796 CO₂ und 0,1464 H₂O.

II. 0,3380 Grm. gaben 0,1654 Ag.

Folgende Vergleichung zeigt, dafs diese Resultate sehr genau entsprechen der Formel



	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C ₆	72	32,58	32,52	—
H ₉	9	4,07	4,05	—
O ₂	32	14,48	—	—
Ag	108	48,87	—	48,93
	221	100,00.		

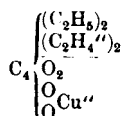
Dieses Silbersalz krystallisirt aus Wasser in kleinen Schuppen, welche sich im Lichte oder bei einer Temperatur von 100° C. nur wenig färben. Bei dem Kochen oder selbst bei dem Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure verliert dieses Salz Säure; ein auf diese Art im leeren Raume erhaltenes Präparat gab bei der Analyse 30,78 pC. Kohlenstoff, 4,04 pC. Wasserstoff und 49,95 pC. Silber.

Das Kupfersalz der Aethylcrotonsäure wird durch Zusatz einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer zu einer von äthylcrotonsäurem Ammonium leicht als ein schöner grünlich-blauer Niederschlag erhalten, welcher, gut gewaschen und dann im leeren Raume getrocknet, bei der Analyse folgende Resultate gab :

I. 0,3052 Grm. gaben 0,5442 CO₂ und 0,1748 H₂O.

II. 0,2127 Grm. gaben 0,0570 CuO.

Diese Zahlen entsprechen genügend den nach der Formel

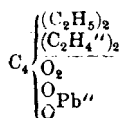


sich berechnenden :

	berechnet		gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₂	144	49,74	48,63	—
H ₁₈	18	6,22	6,36	—
O ₄	64	22,11	—	—
Cu	63,5	21,93	—	21,41
	289,5	100,00.		

Dafs die vorstehende Analyse zu wenig Kohlenstoff ergab, beruht ohne Zweifel darauf, dafs dieses Salz so sehr leicht Säure verliert. Ein Präparat, welches nur einige Minuten mit Wasser zum Sieden erhitzt worden war, ergab 43,54 pC. Kohlenstoff, 5,66 pC. Wasserstoff und 27,07 pC. Kupfer.

Das Bleisalz der Aethylcrotonsäure wurde dargestellt durch Mischen der Lösungen von essigsäurem Blei und äthylcrotonsäurem Ammonium. Es scheidet sich als ein glänzend weißer molkiger, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung der Formel



entsprechend gefunden wurde.

0,4265 Grm. gaben 0,5149 CO₂, 0,1647 H₂O und 0,2169 PbO.

	berechnet		gefunden
	I.	II.	I.
C ₁₂	144	93,26	32,93
H ₁₈	18	4,16	4,29
O ₄	64	14,78	15,58
Pb	207	47,80	47,20
	433	100,00	100,00.

Einwirkung des Kalihydrats auf Aethylcrotonsäure. — Wird Aethylcrotonsäure mit einem grossen Ueberschufs von Kalihydrat gemischt auf etwa 180° C. erhitzt, so entwickelt sich Wasserstoffgas in grosser Menge, und die rückständige

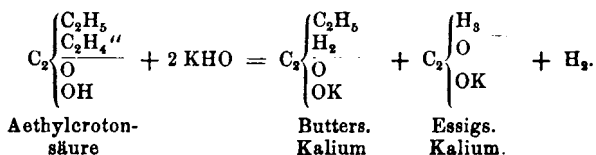
Masse giebt, mit Wasser und mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt und destillirt, ein saures Destillat, das sich nach Liebig's Verfahren der fractionirten Neutralisation vollständig zu zwei Säuren zerlegen läßt. Die eine dieser Säuren ist Buttersäure, wie die Analyse des Silbersalzes derselben auswies :

0,2904 Grm. gaben 0,2599 CO₂, 0,0959 H₂O und 0,1613 Ag.

	berechnet		gefunden
C ₄	48	24,61	24,41
H ₇	7	3,59	3,67
O ₂	32	16,42	16,38
Ag	108	55,38	55,54
	195	100,00	100,00.

Die zweite Säure ist Essigsäure; das Silbersalz derselben krystallisirte in Nadeln, welche bei dem Glühen 63,82 pC. Ag hinterliessen (der berechnete Silbergehalt des essigsäuren Silbers ist 64,64 pC.).

Die Aethylcrotonsäure wird also durch Kalihydrat zersetzt, indem unter Freiwerden von Wasserstoff buttersaures und essigsäures Kalium entstehen, gemäß der Gleichung :

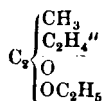


Dieselben Resultate giebt bei der Zersetzung durch Kalihydrat auch die mit der Aethylcrotonsäure isomere Pyroterebinsäure*). Den Grund dieser Identität der Producte aus isomeren Verbindungen erklären wir weiter unten.

*) Chautard in J. pharm. [3] XXVIII, 192

*Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Aethomethoxal-
säure-Aethyläther.*

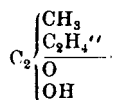
Wird Aethomethoxalsäure-Aethyläther mit Dreifach-Chlorphosphor behandelt, so nimmt man dieselben Erscheinungen wie bei der oben besprochenen correspondirenden Reaction wahr. Nach vollständiger Beendigung der Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure wurde die Flüssigkeit der Destillation unterworfen und das Destillat erst mit Wasser und dann mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natrium gewaschen. Wie in dem vorher besprochenen Falle schied sich auch jetzt eine ätherartige Flüssigkeit ab, die nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium rectificirt wurde. Wir haben die Zusammensetzung dieses Aethers nicht durch die Analyse festgestellt, aber nach der Bildungsweise desselben und den Producten, welche er bei der Zersetzung durch alkoholische Kalilösung giebt, kann kein Zweifel darüber sein, dafs er mit dem Aethylcrotonsäure-Aethyläther homolog ist und ihm die Formel $C_7H_{12}O_2$ zukommt. — Dieselben Betrachtungen, welche uns das ätherartige Product der zuerst besprochenen Reaction als Aethylcrotonsäure-Aethyläther ansehen liefsen, lassen der zuletzt besprochenen Aetherart die Bezeichnung *Methylcrotonsäure-Aethyläther* und die Formel



beilegen.

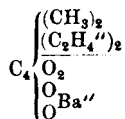
Der Methylcrotonsäure-Aethyläther ist eine farblose, durchsichtige, leichtbewegliche Flüssigkeit, die bei $156^\circ C.$ siedet, und einen unerträglichen und sehr hartnäckigen Geruch nach abgewelkten Pilzen und einen brennenden Geschmack besitzt. Er ist specifisch leichter als Wasser, und in dieser Flüssigkeit unlöslich. In Alkohol und in Aether

löst er sich nach allen Verhältnissen. Bei der Behandlung mit siedender alkoholischer Kalilösung wird er rasch zersetzt, unter Bildung von Alkohol und dem Kaliumsalz der Methylcrotonsäure. Eine wässrige Lösung dieses Salzes giebt nach Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure bei der Destillation einen schönen krystallinischen Körper, die Methylcrotonsäure



Die *Methylcrotonsäure* schmilzt bei 62° C. und krystallisiert bei dem Erkalten in glänzenden Nadeln, welche beträchtlich löslicher in Wasser sind als die Aethylcrotonsäure. Sie besitzt denselben aromatischen Geruch wie die eben genannte Säure, aber in noch intensiverem Grade, und zeigt auch in ihren anderen Eigenschaften viele Aehnlichkeit mit derselben. Ihre Salze haben eine grofse Neigung, bei dem Verdampfen ihrer Lösungen basisch zu werden. Wir haben das Baryumsalz und das Silbersalz untersucht.

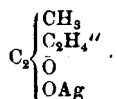
Das *Baryumsalz* der Methylcrotonsäure wird leicht erhalten durch Zusatz von kohlensaurem Baryum zu einer heifsen Lösung von Methylcrotonsäure, Filtriren und Eindampfen des Filtrats im leeren Raum über Schwefelsäure. Das sich ausscheidende Salz ist nur schwierig krystallisirbar; im leeren Raume getrocknet ergab es 39,90 pC. Baryum, während nach der Formel



sich 40,89 pC. Baryum berechnen. Dieses Salz ist sehr leicht löslich in Wasser.

Das *Silbersalz* der Methylcrotonsäure wird am Besten dargestellt durch Fällen einer mäfsig concentrirten Lösung

von methylcrotonsaurem Baryum mit salpetersaurem Silber. Das Silbersalz scheidet sich als ein weißes krystallinisches Pulver aus, auf welches Licht nur wenig einwirkt und das in Wasser nur sehr wenig löslich ist; die Zusammensetzung entspricht der Formel



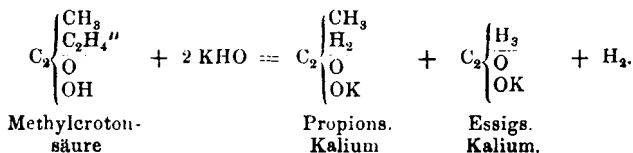
0,2246 Grm. gut mit Wasser gewaschenes und im leeren Raume getrocknetes Salz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,2417 CO₂, 0,0735 H₂O und 0,1167 Ag.

	berechnet		gefunden
C ₆	60	28,99	29,35
H ₇	7	3,38	3,63
O ₂	32	15,46	15,06
Ag	108	52,17	51,96
	207	100,00	100,00.

Einwirkung des Kalihydrats auf Methylcrotonsäure. —

Bei dem Erhitzen von Methylcrotonsäure mit überschüssigem Kalihydrat entweicht Wasserstoff in reichlicher Menge und der Rückstand giebt bei der Destillation mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure ein Säuregemische, welches sich durch fractionirte Neutralisation zu Propionsäure und Essigsäure zerlegen läßt. Die Baryumsalze der beiden Säuren gaben 47,86 und 51,97 pC. Baryum. Der theoretische Baryumgehalt des propionsauren Salzes ist 48,41, der des essigsäuren Salzes 52,73 pC.

Die Methylcrotonsäure wird also durch Kalihydrat unter Wasserstoffentwicklung zu Propionsäure und Essigsäure gespalten, gemäß der Gleichung :



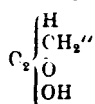
Die Einwirkung des Kalihydrats auf die Methylcrotonsäure geht somit in derselben Weise vor sich, wie die auf die mit der Methylcrotonsäure isomere Angelicasäure *). Es zeigt dieß, daß die Umwandlung des in dem Aethomethoxalsäure-Aethyläther enthaltenen Atomes Wasserstoffhyperoxyd zu Wasser nur auf Kosten des in die Constitution eingehenden Aethyls bewirkt wird und das Methyl unberührt bleibt.

Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Dimethoxalsäure-Aethyläther.

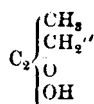
Dimethoxalsäure-Aethyläther wird leicht, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, durch Dreifach-Chlorphosphor angegriffen, aber um die Einwirkung vollständig sein zu lassen, ist es nöthig, die Mischung mehrere Stunden lang in einem Kolben, auf welchen eine das Verdampfende zurückleitende Kühlröhre aufgesetzt ist, sieden zu lassen und einen Ueberschuß von Dreifach-Chlorphosphor anzuwenden. Wenn die Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure ganz aufgehört hat, kann man den Inhalt des Kolbens in einem Oelbad fast bis zur Trockne abdestilliren, das Destillat vorsichtig mit Wasser mischen und die oben aufschwimmende ätherische Schichte durch Decantiren trennen. Nach dem Waschen derselben mit Wasser und einer Lösung von kohlensaurem Natrium, Trocknen mittelst Chlorcalcium und Rectification besitzt der neue Aether folgende Eigenschaften. Er ist eine farblose durchsichtige, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, welche den ekelerregenden Geruch abgewelkter Pilze in sehr hohem Grade besitzt. Dieser Geruch ist in dem Masse stärker, als das Atomgewicht dieser Körper ein niedrigeres ist, und erreicht seinen Höhepunkt in dem jetzt zu beschreibenden

*) Diese Annalen LXXXVI, 262.

Körper. Nach seiner Bildungsweise und nach der Zusammensetzung der aus ihm zu erhaltenden Säure hat dieser Aether ohne Zweifel die Zusammensetzung des Crotonsäure-Aethyläthers, aber die Zersetzung der Säure bei dem Erhitzen mit Kalihydrat zeigt, daß er nur isomer und nicht identisch mit Crotonsäure-Aethyläther ist. Wir werden am Schlusse dieser Abhandlung unsere Gründe dafür angeben, weshalb wir diesen Aether als die Aethylverbindung der Methacrylsäure ansehen, d. h. einer Säure, die sich von der Acrylsäure durch die Ersetzung von 1 At. Wasserstoff in derselben durch 1 At. Methyl ableitet :



Acrylsäure



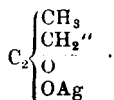
Methacrylsäure.

Der Methacrylsäure-Aethyläther wird durch kochende alkoholische Kalilösung leicht zersetzt, unter Bildung von Alkohol und dem Kaliumsalz der Methacrylsäure, welches aus der alkoholischen Lösung in schönen Blättchen krystallisiert. Dieses Kaliumsalz giebt bei der Destillation mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure freie *Methacrylsäure*, die zuerst als ölige Schichte an der Oberfläche des Destillates aufschwimmt, sich aber dann in dem zugleich mit ihr übergehenden Wasser auflöst.

Die Methacrylsäure ist ein farbloses Oel, welches bei 0° C. nicht erstarrt und einen schwachen, dem der Pyrogallussäure ähnlichen Geruch besitzt. Sie reagirt stark sauer, und ihre Salze haben dieselbe Neigung, bei dem Eindampfen ihrer Lösungen Säure zu verlieren, wie die der anderen Glieder der Acrylsäure-Familie.

Das *Silbersalz* der Methacrylsäure wird am Besten rein erhalten durch Fällen des methacrylsauren Ammoniums mit salpetersaurem Silber. Es scheidet sich als ein weißer Nie-

derschlag aus, der nur wenig löslich in Wasser ist und auf welchen Licht nur wenig Einwirkung ausübt. Die Zusammensetzung dieses Salzes ergab sich entsprechend der Formel



0,3036 Grm. des nach dem Waschen im leeren Raum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff 0,2785 CO₂, 0,0780 H₂O und 0,1705 Ag.

	berechnet		gefunden
C ₄	48	24,87	25,00
H ₆	5	2,59	2,85
O ₂	32	16,54	16,03
Ag	108	56,00	56,12
	193	100,00	100,00.

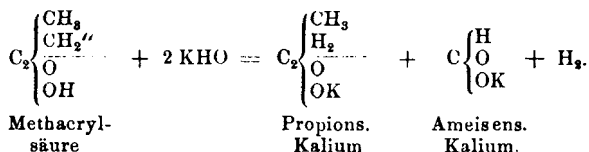
Das *Baryum*salz der Methacrylsäure ist sehr leicht löslich in Wasser und wird bei dem Verdunsten seiner Lösung, im leeren Raum sowohl als durch Erwärmen, als eine durchscheinende gummiartige Masse erhalten. — Das *Kupfersalz* der Methacrylsäure ist, anders sich verhaltend wie das mit ihm isomere crotonsäure Kupfer, ziemlich löslich in Wasser.

Einwirkung des Kalihydrats auf Methacrylsäure. — Wird Methacrylsäure mit überschüssigem Kalihydrat bis nahe zur Temperatur des siedenden Oeles erhitzt, so entwickelt sich viel Wasserstoffgas und die rückständige Masse giebt bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure ein saures Destillat, welches bei dem Kochen mit Quecksilberoxyd das letztere nicht reducirt, also keine Ameisensäure enthält. Das saure Destillat wurde zu einem Silbersalz umgewandelt; das letztere ergab nach dem Trocknen im leeren Raume die Zusammensetzung des propionsauren Silbers.

0,3163 Grm. gaben 0,2299 CO₂, 0,0802 H₂O und 0,1874 Ag.

	berechnet		gefunden
C ₃	36	19,89	19,83
H ₅	5	2,76	2,82
O ₂	32	17,68	18,10
Ag	108	59,67	59,25
	181	100,00	100,00.

Die Methacrylsäure wird also bei dem Erhitzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwicklung zu Propionsäure und Ameisensäure umgewandelt, gemäß der Gleichung :



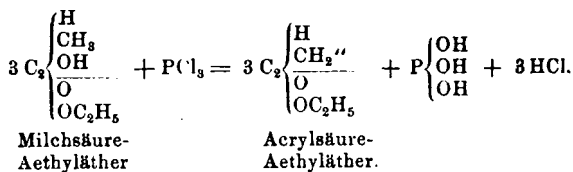
Dafs das Destillat frei von Ameisensäure war, widerspricht keineswegs der im Vorstehenden gegebenen Deutung der Reaction und kann nicht überraschen, wenn man sich daran erinnert, dafs die Ameisensäure bei dem Erhitzen mit Kalihydrat leicht unter Wasserstoffentwicklung zu Oxalsäure umgewandelt wird; und es ist auch zu erwähnen, dafs die für diese Zersetzung der Methacrylsäure nöthige Temperatur weit über der für die Zersetzung der Aethyl- oder der Methylcrotonsäure erforderlichen liegt. Obgleich auch die Oxalsäure wiederum durch Kalihydrat bei stärker erhöhter Temperatur unter Wasserstoffentwicklung zu Kohlensäure umgewandelt wird, erwarteten wir doch mindestens Spuren von Oxalsäure unter den Zersetzungsproducten zu finden; aber in dieser Erwartung fanden wir uns getäuscht und es wurde also nöthig, das Verhalten der Ameisensäure selbst bei Einwirkung von überschüssigem Kalihydrat bei derselben Temperatur zu untersuchen. Wir brachten also Oxalsäure zusammen mit überschüssigem Kalihydrat in dasselbe Bad. Die letztere Säure wurde bei der für die Zersetzung der Methacrylsäure angewendeten Temperatur nicht im Geringsten

angegriffen; andererseits entwickelte sich viel Wasserstoff aus der Ameisensäure, während doch das rückständige Product derselben, bei Beendigung der Reaction, keine Spur Oxalsäure enthielt. Es ist somit klar, dafs bei der für die Zersetzung der Methacrylsäure durch Kalihydrat nöthigen Temperatur die Ameisensäure sofort, ohne eine intermediäre Bildung von Oxalsäure, zu Kohlensäure umgewandelt wird.

Dieses Resultat der Einwirkung von Kalihydrat auf Methacrylsäure beweist den Isomerismus der letzteren mit Crotonsäure, welche bei derselben Behandlung nur Essigsäure giebt.

Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Milchsäure-Aethyläther.

Wenn die in dem Vorstehenden beschriebene Reaction sich in homologer Weise bis zum Milchsäure-Aethyläther fortsetzte, müfste Acrylsäure-Aether entstehen, gemäß der Gleichung :



Man findet jedoch häufig Schwierigkeiten, eine allgemeinere Reaction dieser Art bis an die untere Grenze der Reihe wirklich zur Ausführung zu bringen; so z. B. lassen sich die Reactionen für die Bildung von Ketonen und Anhydriden nicht bis zur Ameisensäure ausdehnen, und wir waren deshalb nicht ganz unvorbereitet dafür, dafs der Versuch, Acrylsäureäther aus Milchsäureäther entstehen zu lassen, mißlingen könne. Und in der That finden wir, dafs die Reaction, welche bei Diäthoxalsäure-, Aethomethoxalsäure- und Dimethoxalsäure-Aethyläther so scharf und bestimmt vor sich

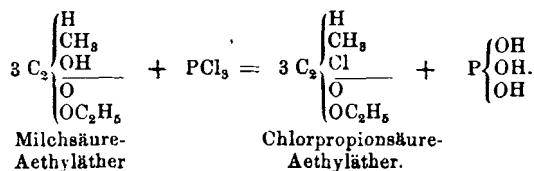
geht, bei dem Versuch ihrer Anwendung auf Milchsäure- oder Methydroxalsäure-Aethyläther gänzlich fehlschlägt.

Bei dem Zusatz von Dreifach-Chlorphosphor zu Milchsäure-Aethyläther findet fast noch lebhaftere Einwirkung statt als in den vorher beschriebenen Fällen, und Ströme von Chlorwasserstoffsäure entwickeln sich; es sieht ganz so aus, wie wenn die Einwirkung so wie bei den anderen Aethern aus der Milchsäure-Familie vor sich ginge. Aber wenn man das ätherartige Product so wie vorher scheidet und reinigt, so findet man, dafs es mit grünesäumter Flamme brennt, was für die Anwesenheit von Chlor characteristisch ist. Bei der Analyse ergab dieser Aether Zahlen, welche mit den nach der Formel des zuerst von Wurtz aus Lactylchlorid und Natriumäthylat dargestellten Chlorpropionsäure-Aethyläthers sich berechnenden sehr genau stimmen.

0,2889 Grm. gaben 0,4598 CO₂ und 0,1736 H₂O.

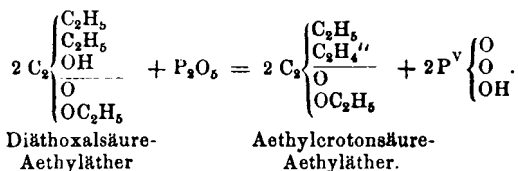
berechnet f. C ₈ H ₄ Cl(C ₂ H ₅)O ₂			gefunden
C ₈	60	43,95	43,41
H ₉	9	6,59	6,68
Cl	35,5	26,01	—
O ₂	32	23,45	—
	136,5	100,00.	

Dieser Aether hat denselben Siedepunkt (144° C.), wie die von Wurtz erhaltene Verbindung, und ist wie es scheint in jeder Beziehung identisch mit derselben. Die Bildung des Chlorpropionsäure-Aethyläthers bei der jetzt zu besprechenden Reaction erklärt sich nach der folgenden Gleichung, welche jedoch die Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure unberücksichtigt läßt :



Man kann kaum daran zweifeln, daß das einzeln stehende Wasserstoffatom im Milchsäure-Aethyläther eine wichtige, wenn auch noch unbekannte Rolle bei dieser Reaction spielt; und es ist nicht unwahrscheinlich, daß, in der ersten Phase der Einwirkung, dieses Wasserstoffatom zugleich mit Wasserstoffhyperoxyd aus dem Milchsäure-Aethyläther austritt und als Chlorwasserstoff entweicht. Die Erfordernisse der Atomicität verlangen jedoch, daß die Stelle dieses Wasserstoffatoms durch einen anderen einatomigen Körper ausgefüllt werde; dieser ist wahrscheinlich eine Phosphorverbindung, denn eine beträchtliche Menge Phosphor wurde in dem rohen Aether nachgewiesen. Die schließliche Bildung von Chlorpropionsäure-Aethyläther läßt sich wohl durch die Annahme erklären, daß diese Phosphorverbindung während des nachherigen Waschens des Aethers wiederum durch Wasserstoff ersetzt wird. Diesen Punkt hoffen wir jedoch in einer späteren Mittheilung noch weiter aufzuklären.

Im Zusammenhang mit dieser Reaction haben wir zu erwähnen, daß Phosphorsäure-Anhydrid in derselben Weise, wie Dreifach-Chlorphosphor, den Aethern der Milchsäure Wasser zu entziehen scheint. So wird Diäthoxalsäure-Aethyläther bei mäßigem Erwärmen mit Phosphorsäure-Anhydrid sofort zu Aethylcrotonsäure-Aethyläther umgewandelt, gemäß der Gleichung :



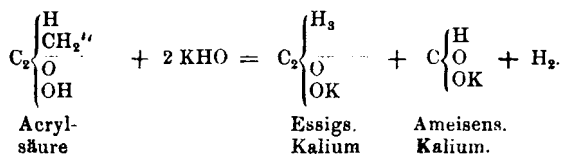
Wir haben nicht die Hoffnung aufgegeben, durch Anwendung dieser Reaction auf Milchsäureäther den letzteren zu Acrylsäureäther umzuwandeln.

Ueber die Beziehungen der künstlichen zu den natürlichen Säuren der Acrylsäure-Reihe.

In dem Vorhergehenden haben wir die Umwandlung von drei durch Synthese erhaltenen Säuren der Milchsäure-Reihe in Säuren der Acrylsäure-Reihe beschrieben. Wir haben angegeben, daß diese umgewandelten Säuren isomer und nicht identisch mit gewissen natürlich vorkommenden Säuren von derselben Zusammensetzung sind; aber es ist jetzt nöthig, etwas mehr in's Einzelne eingehend die zwischen den umgewandelten und den natürlichen Säuren bestehenden Beziehungen und die Ursache der für sie sich zeigenden Isomerie zu untersuchen.

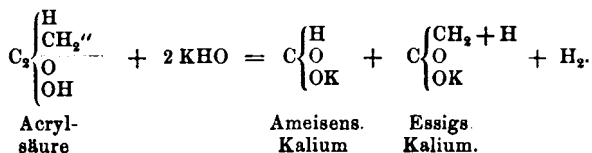
Bei Betrachtung der oben gegebenen Formel der Acrylsäure ergibt sich, daß diese Säure das niedrigste mögliche Glied der Reihe sein muß und daß sie nicht einer isomeren Umwandlung fähig ist, abgesehen davon, wie eine Aenderung in der Stellung der Atome in Beziehung auf den gruppirenden Kohlenstoff eine solche Isomerie bedingen könnte — eine Annahme, welche bis jetzt noch in keiner Weise eine thatsächliche Unterstützung gefunden hat. Es ist also gewiß, daß die Acrylsäure keine auf einer Aenderung in der Zusammensetzung der constituirenden Radicale beruhende isomere Modification haben kann.

Die Acrylsäure giebt bekanntlich bei dem Erhitzen mit Kalihydrat unter Entwicklung von Wasserstoff Essigsäure und Ameisensäure, entsprechend der Gleichung :



Diese Zersetzungsweise nimmt an, daß einfach das zweiatomige Methylen durch zwei Wasserstoffatome ersetzt

und das ausgeschiedene Methylen zugleich zu Ameisensäure oxydirt werde. Aber diese Reaction läßt sich noch nach einer anderen und keineswegs unwahrscheinlichen Betrachtungsweise auffassen : nämlich dafs das Acrylsäure-Molecul in Folge der Trennung der zwei dominirenden Kohlenstoffatome ganz aus einander gehe und ein Uebergang aus dem sechsatomigen in den vieratomigen Kohlenstofftypus statthabe, entsprechend der Gleichung :



Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Betrachtungsweisen zu treffen, ist unmöglich, so lange die zwei über der horizontalen Linie in der Formel stehenden Radicale unter einander um Ein Kohlenstoffatom differiren, wie diefs bei der Acrylsäure und der Methylcrotonsäure der Fall ist :

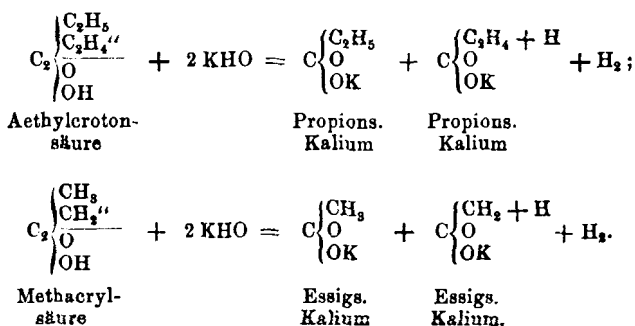


Beide Säuren werden mit Kalihydrat ganz dieselben Zersetzungsproducte geben, einerlei welche von den beiden Betrachtungsweisen bezüglich der Reaction die richtige sei, so fern nach jedem der beiden Zersetzungs-Schemen die Acrylsäure Essigsäure und Ameisensäure, die Methylcrotonsäure Essigsäure und Propionsäure geben mufs. Glücklicherweise entscheidet das Verhalten einer Säure, in welcher die beiden eben erwähnten Radicale gleich viel Kohlenstoffatome enthalten, in endgültiger Weise zwischen den beiden Hypothesen. Zwei solche Säuren, die durch Synthese dargestellt sind und für welche also die Natur der in ihnen enthaltenen Atome

bekannt ist, sind in dem Vorhergehenden beschrieben worden, nämlich Aethylcrotonsäure und Methacrylsäure :



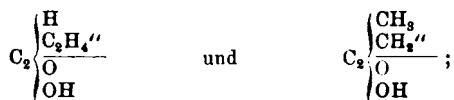
Nach der Betrachtungsweise, welche die Erhaltung des sechsatomigen Typus der ursprünglichen Säure annimmt, sollte die Aethylcrotonsäure bei dem Erhitzen mit Kalihydrat Butter-säure und Essigsäure geben, während die Methacrylsäure unter denselben Umständen Propionsäure und Ameisensäure geben sollte. Wir haben bereits gezeigt, dafs diese Producte in der That aus den genannten Säuren gebildet werden. Wäre aber die Betrachtungsweise richtig, welche einen Uebergang aus dem sechsatomigen in den vieratomigen Typus annimmt, dann sollte die Aethylcrotonsäure zwei Atome Propionsäure und eben so die Methacrylsäure zwei Atome Essigsäure geben, gemäfs den folgenden Gleichungen :



Nachdem wir so in bestimmter Weise die Natur der Reaction festgestellt haben, welche bei dem Erhitzen der Säuren aus der Acrylsäure-Reihe mit Kalihydrat statt hat, können wir nun die so erlangte Erkenntnifs dazu anwenden, die Constitution der natürlichen Säuren dieser Reihe, aufser der Acrylsäure, zu bestimmen, deren Zersetzungsproducte in

dieser Art ermittelt worden sind, nämlich der Crotonsäure, der Angelicasäure, der Pyroterebinsäure und der Oel-säure.

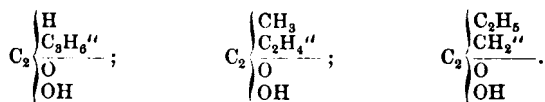
Für Crotonsäure sind nur die beiden folgenden Formeln möglich :



und von diesen läßt nur die erstere die Zersetzungsproducte ableiten, welche diese Säure bei dem Erhitzen mit Kalihydrat wirklich giebt. Es enthält somit die Crotonsäure als basyle Radicale Wasserstoff und Aethylen, und hierauf beziehen sich die von uns den beiden homologen durch Synthese erhaltenen Säuren beigelegten Benennungen : Methylcroton-säure und Aethylcrotonsäure, welche Säuren, nach Ausweis der von ihnen bei der Zersetzung durch Kalihydrat gelieferten Producte, Methyl und respect. Aethyl an der Stelle des Wasserstoff-Radicals in der Crotonsäure enthalten :

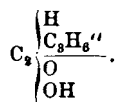


In dem Mafse, wie wir in der Reihe hinaufsteigen, wächst die Zahl der möglichen metameren Säuren, und die nächst höhere Verbindung, Angelicasäure, läßt die Möglichkeit von drei Formeln zu, nämlich :

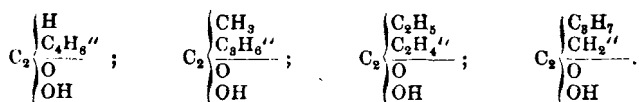


Von diesen kann nur die erste die rationelle Formel der Angelicasäure sein, da diese Säure bei dem Erhitzen mit Kalihydrat Propionsäure und Essigsäure giebt, was die dritte unter den eben gegebenen Formeln ausschließt. Die zwei

übrig bleibenden Formeln lassen beide dieselben Resultate ableiten, wenn man sie zur Aufstellung einer Gleichung benutzt, welche die Einwirkung von Kalihydrat auf diese Säure repräsentirt; aber eine dieser Formeln, die zweite, ist die der Methylcrotonsäure, wie man aus der Synthese derselben weiß, von welcher Säure die Angelicasäure sich durch einen um 17° C. differirenden Schmelzpunkt (die erstere Säure schmilzt bei 62° C., die letztere bei 45°) unterscheidet. Die rationelle Formel der Angelicasäure muß somit, wenn man nicht unbekannte Ursachen von Isomerie annehmen will, die folgende sein :



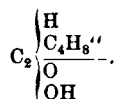
Für die Pyroterebinsäure sind nicht weniger als vier Formeln möglich, nämlich :



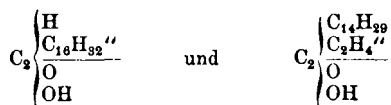
Von diesen sind die zweite und die vierte ausgeschlossen, auf Grund der Zersetzungsproducte, welche Säuren von solcher Constitution bei der entscheidenden Reaction geben mußten. Diese Producte würden für die zweite Formel 2 At. Propionsäure und für die vierte Formel Valeriansäure und Ameisensäure sein, während Chautard *) gezeigt hat, daß die Pyroterebinsäure Buttersäure und Essigsäure liefert. Die zwei übrig bleibenden Formeln repräsentiren Säuren, welche bei der Zersetzung durch Kalihydrat dieselben Producte liefern würden. Die dritte repräsentirt aber die Aethylcrotonsäure, mit welcher die Pyroterebinsäure nicht identisch

*) J. pharm. [3] XXVIII, 192.

sein kann, da die letztere bei -20° C. flüssig ist, während die erstere bei $+39,5^{\circ}$ C. erstarrt. Die rationelle Formel der Pyroterebinsäure muß somit die folgende sein :



Die rationelle Formel der Oelsäure kann nicht mit derselben Bestimmtheit ermittelt werden, da eine durch Synthese zu erlangende Säure, mit welcher man sie vergleichen könnte, fehlt. Von den sechszehn für die Oelsäure möglichen Formeln (die Zahl der möglichen Formeln für jede Säure aus dieser Reihe ist nämlich = der Zahl der in die Constitution derselben eingehenden Kohlenstoffatome $- 2$) werden vierzehn durch die Natur der Zersetzungsproducte, welche durch die Einwirkung von Kalihydrat gebildet werden und welche durch Säuren von der betreffenden Constitution gebildet werden sollten, ausgeschlossen, so daß nur zwei als möglicher Ausdruck der inneren Architectur der Oelsäure übrig bleiben. Diese sind :

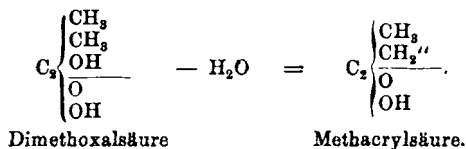
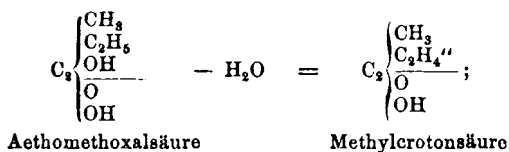
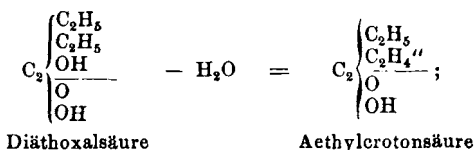


und jede derselben drückt die Zusammensetzung einer Säure aus, welche bei dem Erhitzen mit Kalihydrat die von der Oelsäure gelieferten Producte, nämlich Essigsäure und Palmitinsäure, geben muß. Weitere Data sind noch erforderlich, um zwischen diesen beiden Formeln entscheiden zu lassen, aber der Umstand, daß die übrigen natürlichen Säuren dieser Reihe, deren Constitution bekannt ist, nur Ein zusammengesetztes organisches Radical enthalten — welche Art der Construction auch bei den natürlichen Säuren aus der Milchsäure- und aus der Essigsäure-Reihe die herrschende zu

sein scheint —, läßt uns glauben, daß die erstere von beiden wohl als die rationelle Formel der Oelsäure befunden werden wird.

Ueber die Beziehungen der Säuren aus der Acrylsäure-Reihe zu denen aus der Milchsäure-Reihe.

Die Umwandlung der Säuren aus der Milchsäure-Reihe in Säuren aus der Acrylsäure-Reihe stellt eine sehr einfache Beziehung zwischen beiden Reihen fest; in der That ist gezeigt worden, daß das Wegnehmen der Elemente von 1 At. Wasser aus dem basylen Theil einer Säure aus der Milchsäure-Reihe die Umwandlung dieser Säure in die entsprechende aus der Acrylsäure-Familie bedingt, wie folgende Beispiele zeigen :

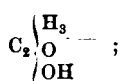


Aus diesen Gleichungen läßt sich ersehen, daß bei dem Uebergang aus einer Reihe in die andere der sechsatomige Kohlenstoff-Typus bestehen bleibt, sofern die Wegnahme von 1 At. Wasserstoff aus einem der einatomigen Radicale der ursprünglichen Säure das letztere zu einem zweiatomigen Radical werden läßt und so, was von der Atomicität durch

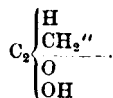
das Austreten von 1 At. Wasserstoffhyperoxyd erledigt wird, sich ergänzt.

Ueber die Beziehungen der Säuren aus der Acrylsäure-Reihe zu denen aus der Essigsäure-Reihe.

Wenn schon die Beziehungen zwischen der Milchsäure- und der Acrylsäure-Familie einfach sind, so sind die, welche die Essigsäure- und die Acrylsäure-Familie verknüpfen, noch leichter auszudrücken. Verständlich gemacht durch das Licht, welches die Synthese auf die Constitution der Säuren aus der Acrylsäure-Reihe wirft, beweist die Einwirkung des Kalihydrats auf diese letzteren Säuren, dafs sie sich von Säuren aus der Essigsäure-Familie ableiten durch die Substitution eines zweiatomigen Radicals — wie des Methylens, des Aethylens u. s. w. — für 2 Wasserstoffatome. So leitet sich die Acrylsäure von der Essigsäure ab, indem 2 At. Wasserstoff in der letzteren durch 1 At. Methylen ersetzt werden :



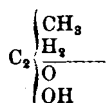
Essigsäure



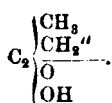
Acrylsäure.

Wenn auch diese Umwandlung noch nicht realisirt worden ist, so ist doch der Uebergang der einen Säure in die andere im umgekehrten Sinne wohl bekannt, da bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Acrylsäure die letztere, indem sie ihr Methylen gegen 2 At. Wasserstoff austauscht, zu Essigsäure umgewandelt wird. So weit die natürlichen Säuren aus der Acrylsäure-Reihe untersucht sind, scheinen sie alle sich von der Essigsäure abzuleiten, da sie alle bei dem Erhitzen mit Kalihydrat diese Säure liefern. Die künstlichen Säuren andererseits leiten sich alle von Säuren aus der Essig-

säurereihe ab, welche höher als die Essigsäure stehen. So ist die Methacrylsäure Methylpropionsäure :

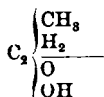


Propionsäure

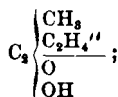


Methacrylsäure.

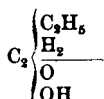
Und ebenso ist die Methylcrotonsäure Aethylenpropionsäure und die Aethylcrotonsäure Aethylenbuttersäure :



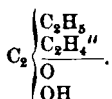
Propionsäure



Methylcrotonsäure

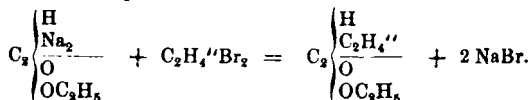


Buttersäure



Aethylcrotonsäure.

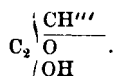
Es kann, nachdem einmal diese äußerst einfache Beziehung zwischen den Säuren der Essigsäure-Reihe und denen der Acrylsäure-Reihe ausgemittelt ist, nicht fehlen, daß man darauf denke, welche Reactionen geeignet seien, die Säuren der ersteren Reihe in die der letzteren umzuwandeln. Wir wollen im Vorbeigehen die Vermuthung aussprechen, daß wahrscheinlich die Einwirkung der Haloïdverbindungen der zweiatomigen Radicale auf die vor Kurzem von uns beschriebenen Dinatrium-Verbindungen, welche sich von den Aetherarten der Säuren aus der Essigsäure-Reihe ableiten, die gewünschte Umwandlung bewirken kann. So läßt sich aus Aethylenbromid und Dinatriumessigsäureäther wahrscheinlich Crotonsäure-Aethyläther erhalten :



Dinatriumessigsäureäther

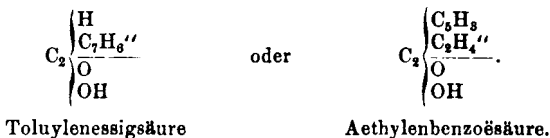
Crotonsäure-Aethyläther.

Die Natur der Umwandlung, durch welche aus Essigsäure die Säuren der Acrylsäure-Reihe entstehen, läßt die Existenz einer anderen Familie von Säuren vermuthen, welche sich von der Essigsäure durch die Substitution eines dreiatomigen Radicals an die Stelle der drei Atome Wasserstoff in dem basylen Theile der Essigsäure ableiten. Die erste Säure aus dieser Reihe würde Formylessigsäure sein, mit der Formel :



Ueber die Ausdehnung der Acrylsäure-Form auf Säuren aus der Benzoësäure-Reihe.

Die nahen Beziehungen, welche bekanntlich zwischen der Benzoësäure-Reihe und der Essigsäure-Reihe bestehen, lassen kaum einen Zweifel darüber, dafs auch eine Familie von Säuren existiren mufs, welche zu der Benzoësäure-Reihe in derselben Beziehung steht, wie die Acrylsäure-Familie zu der Essigsäure-Reihe; in der That hat bereits Chiozza *) auf die wahrscheinliche Existenz solcher Säuren aufmerksam gemacht, welcher Zimmtsäure als ein Glied jener Familie nennt und dies damit beweist, dafs diese Säure bei der Behandlung mit Kalihydrat Benzoësäure und Essigsäure liefert. Diese Reaction läßt es indessen noch unentschieden, ob die Zimmtsäure Toluylenessigsäure oder Aethylenbenzoësäure ist :

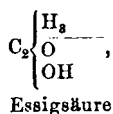
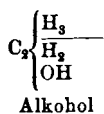


*) Diese Annalen LXXXVI, 264.

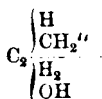
Eine Säure von jeder dieser beiden Formeln muß bei Behandlung mit Kalihydrat Essigsäure und Benzoësäure liefern. Jede Methode von allgemeiner Anwendbarkeit für die Hervorbringung der Acrylsäure-Familie aus Essigsäure wird ohne Zweifel bei ihrer Anwendung auf Benzoësäure eine viele Glieder umfassende Benzacrylsäure-Reihe, durch die Einführung der verschiedenen Olefine in Benzoësäure, sich ergeben lassen.

Ueber die Constitution der Allyl-Reihe.

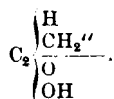
Die offenbare Analogie, welche zwischen den Beziehungen der Acrylsäure und des Allylkohols einerseits, und denen der Essigsäure und des Weinalkohols andererseits besteht, läßt uns aus dem, was wir nun über die Constitution der Acrylsäure wissen, gewisse Schlusfolgerungen bezüglich der Constitution des Allylkohols ziehen. Wenn wir, in Uebereinstimmung mit der in dieser Abhandlung angenommenen Schreibart der Formeln, den Weinalkohol und die Essigsäure in folgender Weise formuliren :



so folgt, daß Allylkohol und Acrylsäure durch die folgenden Formeln auszudrücken sind :



Allylkohol

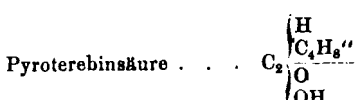
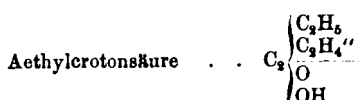
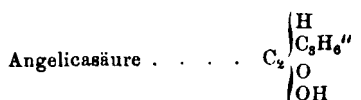
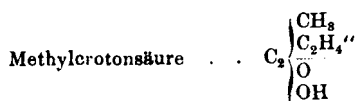
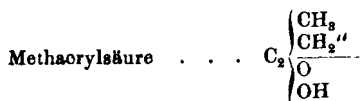
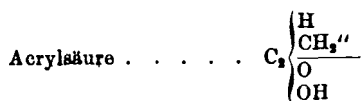


Acrylsäure.

Eine solche Generalisirung muß jedoch mit großer Vorsicht aufgenommen werden, bis das Verhalten der Allyl-Verbindungen und namentlich ihre Beziehungen zu den dreiatomigen Allyl-Verbindungen noch weiter untersucht sind.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Ausdehnung dieser Reaction auf die Aether anderer Säuren, für welche die s. g. Atomicität gröfser ist als die Basicität, wie z. B. Aepfelsäure und Weinsäure, wohl gewifs Licht über die Constitution dieser Säuren verbreiten wird; und wir beabsichtigen, unsere Untersuchungen auch in dieser Richtung fortzusetzen.

Wir lassen hier noch eine Aufzählung der bereits bekannten Säuren aus der Acrylsäure-Reihe folgen, unter Angabe der rationellen Formeln so weit diese festgestellt sind:



Damalursäure . . .	$C_7H_{11}O_2$
Moringasäure . . .	$C_{15}H_{25}O_2$
Physetölsäure . . .	$C_{16}H_{30}O_2$
Oelsäure	$C_2 \left\{ \begin{array}{l} H \\ C_{16}H_{32}'' \\ O \\ OH \end{array} \right. ?$
Döglingsäure . . .	$C_{19}H_{36}O_2$
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$

Ueber eine neue der Cumarsäure isomere Säure ;

von *H. Hlasiwetz*.

Wie ich in einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung gezeigt habe, liefert die Aloë bei der Zersetzung mit Kalihydrat Paraoxybenzoësäure und Orcin.

Ich habe mich seitdem in Gemeinschaft mit Herrn J. Malin mit Versuchen beschäftigt, die Verbindungen aufzufinden, aus denen diese Zersetzungsproducte müssen hervorgegangen sein.

Das erste derselben nun, die Paraoxybenzoësäure, verdankt seine Entstehung einer der Cumarsäure isomeren Säure, die Paracumarsäure genannt sein mag, und deren Beschreibung diese Zeilen gelten.

Man gewinnt sie in sehr einfacher Weise schon dadurch, dafs man die Aloë in etwa dem zweifachen ihres Gewichts heifsen Wassers löst, dann auf das Pfund Aloë fünf Loth Schwefelsäurehydrat zusetzt (das man zuvor mit Wasser verdünnt hat) und das Gemisch in einer Porcellanschale eine Stunde lang im Sieden erhält.