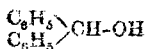
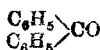


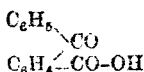
Diphenylmethan;



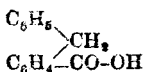
Benzhydrol;



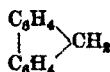
Benzophenon;



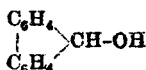
Benzoylbenzoesäure;



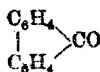
Benzylbenzoesäure;



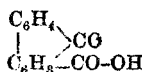
Fluoren;



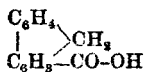
Fluorenylalkohol;



Diphenylenketon;



Diphenylenketoncarbonsäure;



Fluoreosäure.

## II. Untersuchungen über die ungesättigten Säuren; von *Rudolph Fittig*.

### Dritte Abhandlung.

#### 1) Ueber die einbasischen Säuren mit sechs Kohlenstoffatomen.

##### A. *Aethylcrotonsäure*; von Allen B. Howe.

Die Darstellung dieser Säure geschah im Wesentlichen nach der Methode von Frankland und Duppa \*). Es wurde zuerst nach ihren Angaben eine gröfsere Quantität Diäthylxalsäureäther bereitet. Dabei haben wir wiederholt die Beobachtung gemacht, dafs das Zink nicht zu stark amalgamirt sein darf. Es genügt vollständig, wenn man es ganz kurze Zeit in eine verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid eintaucht, darauf mit Wasser abwäscht und trocknet. Man

\*) Diese Annalen 136, 2.

kann dann selbst bei Anwendung großer Quantitäten von Oxaläther und Jodäthyl direct im Wasserbade auf 60 bis 70° erhitzen, und regelmäßig ist nach 12 bis 15 Stunden die ganze Flüssigkeit zu einer gelben, zähen, halbkristallinischen Masse erstarrt. Ist das Zink aber zu stark amalgamirt, so muß man wochenlang erhitzen, um zu dem gleichen Resultat zu kommen. Den mit Wasser abdestillirten Diäthoxalsäureäther haben wir durch fractionirte Destillation gereinigt. Er enthält nämlich außer Jodäthyl stets noch eine nicht ganz unbedeutliche Menge von höher siedenden Beimengungen. Der Aether löst Chlorcalcium in sehr großen Quantitäten auf und kann deshalb nicht mit diesem von Wasser befreit werden.

Die Umwandlung des Diäthoxalsäureäthers in Aethylcrotonsäure wurde theils nach Frankland und Duppa mit Phosphorchlorür, theils nach Geuther und Wackenroder\*) durch 8- bis 10-stündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 130 bis 150° ausgeführt. Bei der Darstellung größerer Quantitäten ist der ersteren Methode der Vorzug zu geben, weil man dabei in offenen Gefäßen arbeiten und beliebige Quantitäten auf einmal in Arbeit nehmen kann. Außerdem war aber bei unseren Versuchen nach der Methode von Geuther die Umwandlung selbst nach 10 stündigem Erhitzen nicht vollständig, es wurde nach dem Abdestilliren der Aethylcrotonsäure in der rückständigen Flüssigkeit immer noch freie Diäthoxalsäure gefunden, die dann durch Schütteln mit Aether ausgezogen und von Neuem in derselben Weise behandelt werden mußte. Den Aethylcrotonsäureäther haben wir niemals isolirt, sondern immer das Product der Einwirkung von Phosphorchlorür direct verseift und dann nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die Aethylcrotonsäure mit Wasser

---

\*) Zeitschrift für Chemie, N. F. 3, 709.

abdestillirt. Die grösste Menge der Säure ging dabei direct als feste Masse oder als in der Vorlage rasch krystallinisch erstarrendes Oel über, zuweilen blieb aber ein Theil der übergegangenen Säure bei gewöhnlicher Temperatur ölförmig. Wir haben dann die feste Säure durch Absaugen getrennt, den öligen Theil in das Calciumsalz verwandelt, dieses durch Krystallisation gereinigt und dann mit Salzsäure zersetzt, wobei die Säure regelmäfsig fest erhalten wurde. In gleicher Weise wurde auch der in dem wässerigen Destillat gelöst bleibende Theil der Aethylcrotonsäure noch gewonnen.

Den Schmelzpunkt der Aethylcrotonsäure fanden wir wie Geuther und Wackenroder bei etwas über  $41^{\circ}$ . Sie siedet constant bei  $209^{\circ}$  (Quecksilber ganz im Dampf).

Von Wasserstoff im Entstehungszustand wird sie nicht verändert. Wir haben in ihre schwach alkalische und auf dem siedenden Wasserbade erhitzte Lösung successive das Fünffache der theoretischen Menge vierprocentigen Natriumamalgams eingetragen, dann vom Quecksilber getrennt, mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging ganz reine schon im Kühlrohr erstarrende Aethylcrotonsäure über, und das Gewicht der so wiedergewonnenen Säure war sehr nahezu gleich dem der angewandten. Dadurch sowohl wie durch die ihr abgehende Fähigkeit, sich beim Erhitzen und beim Aufbewahren zu polymerisiren, unterscheidet sie sich sehr wesentlich von der homologen Methylcrotonsäure.

*Verhalten gegen rauchende Bromwasserstoffsäure.* — Die Vereinigung der Aethylcrotonsäure mit Bromwasserstoff erfolgt ungleich schwieriger, als bei den meisten anderen ungesättigten Säuren. Es ist durchaus nöthig, dafs die Bromwasserstoffsäure bei  $0^{\circ}$  gesättigt ist und dafs ein grofser Ueberschufs davon angewandt werde. Um 10 g Aethylcrotonsäure durch langes Schütteln in Lösung zu bringen,

waren ungefähr 200 ccm der concentrirtesten Bromwasserstoffsäure erforderlich und doch schied sich, als diese Lösung an einen kühlen Ort gestellt wurde, daraus wieder unveränderte Aethylcrotonsäure ab. Bei Zimmertemperatur erfolgt die Vereinigung rascher, aber um die gebromte Säure ganz rein und in theoretischer Menge zu erhalten, muß man doch mehrere Wochen stehen lassen. Während dieser Zeit scheidet sich ein langsam an Quantität zunehmendes röthliches Oel ab, welches, wenn man schliesslich das Ganze mit Eiswasser abkühlt, krystallinisch erstarrt und dann, ohne wieder zu schmelzen, bei Zimmertemperatur abfiltrirt und neben Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet werden kann. Man erhält so eine farblose Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 25° liegt, die aber in Berührung mit Wasser schon bei viel niedrigerer Temperatur flüssig wird und unter Wasser erst bei nahezu 0° wieder erstarrt. Die Analyse zeigte, daß diese Verbindung das ganz reine Bromwasserstoffadditionsproduct der Aethylcrotonsäure ist.

I, 0,2116 g gaben 0,2048 AgBr.

II, 0,2446 „ „ 0,2353 „

	Berechnet für $C_6H_{11}BrO_2$	Gefunden	
		I.	II.
Br	41,02	41,18	40,94.

*Ueberführung der Aethylcrotonsäure in die gesättigte Säure.* — In dem Bromwasserstoffadditionsproduct der Aethylcrotonsäure läßt sich das Bromatom gegen Wasserstoff austauschen, wenn man alle die Vorsichtsmaßregeln beobachtet, die wir früher (diese Annalen **195**, 117) bei der Umwandlung der Bromhydrotiglinsäure in Hydrotiglinsäure angegeben haben. Wir setzten zu der mit 10 bis 15 Th. Wasser übergossenen gebromten Säure, unter sorgfältiger Abkühlung von außen, successive einen großen Ueberschufs an Natriumamalgam in sehr kleinen Portionen hinzu und sorgten durch häufiges Hin-

zufügen von einigen Tropfen Schwefelsäure dafür, daß die Flüssigkeit immer nur ganz schwach alkalisch war. Nachher wurde angesäuert und destillirt. Anfanglich gingen mit dem Wasser Oeltröpfchen über, die sich aber nachher, als das Destillat zugenommen hatte, in demselben wieder klar auflösten. Die Destillation wurde unter zeitweiligem Ersatz des Wassers fortgesetzt, bis das Uebergehende nicht mehr sauer reagierte, darauf das ganze Destillat mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, das gut charakterisirte Calciumsalz in reinem Zustande abgeschieden und daraus mit Salzsäure die Säure frei gemacht. Sie schied sich als farbloses Oel ab, welches nach dem Entwässern mit Chlorcalcium constant bei 194 bis 195° (Quecksilber ganz im Dampf) siedete. Bei  $-15^{\circ}$  blieb die Säure vollkommen flüssig und leicht beweglich. Sie besitzt einen schwachen nicht unangenehmen Geruch, ist leichter als Wasser und löslich darin, wenngleich nicht sehr leicht.

0,1948 g gaben 0,4422 CO<sub>2</sub> und 0,178 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>6</sub>	62,07	62,06
H <sub>12</sub>	10,34	10,19
O <sub>2</sub>	27,59	—

Zur besseren Charakterisirung der Säure haben wir einige ihrer Salze und den Aethyläther genauer untersucht.

*Calciumsalz*, (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ca + H<sub>2</sub>O. — Dampft man die Lösung desselben auf dem Wasserbade ein, so scheiden sich, wenn dieselbe noch ziemlich verdünnt ist, dünne glänzende Blättchen ab, die sich aber beim Abkühlen sofort wieder klar auflösen, und eine solche Lösung muß dann bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator noch ziemlich beträchtlich an Volumen abnehmen, bevor sich darin kleine durchsichtige Krystalle abscheiden. Das Salz ist demnach, wie das buttersaure Calcium und manche andere Calciumsalze, in heißem Wasser weniger löslich als in kaltem. Die durch Verdampfen bei ge-

wöhnlicher Temperatur erhaltenen durchsichtigen Krystalle werden im Exsiccator rasch matt und nehmen ein verwittertes Aussehen an. In lufttrockenem Zustande enthalten sie 1 Mol. Krystallwasser.

0,2101 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100 bis 110° 0,013 H<sub>2</sub>O und gaben 0,0999 SO<sub>4</sub>Ca.

	Berechnet	Gefunden
2 (C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> )	79,86	—
Ca	13,89	13,99
H <sub>2</sub> O	6,25	6,19
	<hr/>	
	100,00.	

Um die Löslichkeit des Salzes in Wasser von gewöhnlicher Temperatur zu bestimmen, wurde das reine Salz in Wasser gelöst und die Lösung im Exsiccator so lange stehen gelassen, bis reichliche Krystallisation eingetreten war. Dann wurde rasch filtrirt und in der Mutterlauge der Calciumgehalt bestimmt.

6,4526 g der Lösung bei 26,5° gaben 0,5213 SO<sub>4</sub>Ca, entsprechend 1,0349 des wasserfreien Salzes.

Danach enthalten 100 Th. der Lösung von 26,5° 16 Th. wasserfreies Calciumsalz.

*Baryumsalz*, (C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ba + 2 H<sub>2</sub>O. — Das Salz ist in Wasser viel leichter löslich, als das Calciumsalz. Erst wenn die Lösung im Exsiccator zur Syrupconsistenz verdunstet ist, bildet sich zuerst auf der Oberfläche eine Kruste, und dann schiefsen allmähig unter derselben gröfsere durchsichtige Krystalle an. Diese wurden sorgfältig von der Kruste, die schon ein etwas verwittertes Aussehen angenommen hatte, getrennt und lufttrocken analysirt.

0,2337 g verloren bei 100° 0,215 H<sub>2</sub>O und gaben 0,1366 SO<sub>4</sub>Ba.

	Berechnet	Gefunden
2 (C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> )	57,07	—
Ba	34,00	34,33
2 H <sub>2</sub> O	8,93	9,18
	<hr/>	
	100,00.	

*Aethyläther*,  $C_6H_{11}O_2-C_2H_5$ . — Die Säure wurde in ihrem doppelten Volumen absoluten Alkohols gelöst, das gleiche Volumen concentrirter Schwefelsäure hinzugesetzt und das Gemisch eine halbe Stunde im Wasserbade gelinde erwärmt. Bei nachherigem Zusatz von Wasser schied sich der Aether als eine leichtbewegliche Flüssigkeit auf der Oberfläche ab. Er wurde abgehoben, erst mit etwas verdünntem kohlensauren Natrium, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und destillirt. Dabei ging er ganz constant bei  $151,5^{\circ}$  (Quecksilber ganz im Dampf) als ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum von eigenthümlichem, etwas an Pfefferminze erinnerndem Geruch über.

0,197 g des Aethers gaben 0,4807  $CO_2$  und 0,1945  $H_2O$ .

	Berechnet	Gefunden
$C_8$	66,67	66,55
$H_{16}$	11,11	10,97
$O_2$	22,22	—
	100,00.	

Wenn die Aethylcrotonsäure, wie allgemein angenommen und wie es durch ihre Bildung sehr wahrscheinlich gemacht wird, nach der Formel  $CH_3-CH=C\begin{matrix} CH_2-CH_3 \\ CO-OH \end{matrix}$  constituirte ist, so sollte der aus ihr entstehenden gesättigten Säure die Formel  $CH_3-CH_2-CH\begin{matrix} CH_2-CH_3 \\ CO-OH \end{matrix}$  zukommen, d. h. sie sollte *Diäthyl-essigsäure* sein. Diese Säure aber ist bekannt. Sie ist zuerst von Frankland und Duppa \*) durch successive Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf Essigäther dargestellt, später hat sie Schnapp \*\*) durch Erhitzen einer von ihm als  $\alpha$ -Diäthyl- $\beta$ -Oxybuttersäure bezeichneten Säure erhalten,

\*) Diese Annalen 130, 221.

\*\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 10, 1953.

und vor Kurzem ist sie von Saytzeff \*) aus dem Diäthylcarbinolcyanür dargestellt worden. Frankland und Duppa haben nur den Aethyläther genauer untersucht, dessen Siedepunkt nach ihnen bei  $151^{\circ}$  liegt; über die freie Säure und deren Salze machen sie nur ganz kurze Angaben. Schnapp findet den Siedepunkt des Aethyläthers ebenfalls bei  $151^{\circ}$ , den Siedepunkt der freien Säure bei  $195$  bis  $197^{\circ}$ , außerdem erwähnt er nur ganz kurz des Silber- und Baryumsalzes. Viel ausführlichere Mittheilungen sind von Saytzeff gemacht. Diese weichen aber in allen wesentlichen Punkten so erheblich von unseren Beobachtungen ab, daß unsere Säure nicht wohl identisch mit derjenigen sein kann, die Saytzeff unter Händen gehabt hat. Nach ihm soll die Diäthylelessigsäure bei  $190^{\circ}$  (Quecksilber ganz im Dampf) sieden, ihr Calciumsalz soll eine durchsichtige gummiartige Masse und in warmem Wasser leichter, als in kaltem löslich sein, das Baryum Salz wurde aus Wasser nur in Form einer krystallinischen Rinde erhalten. Nur in Bezug auf den Siedepunkt des Aethyläthers stimmen seine Beobachtungen mit den unserigen und ebenso mit denen von Frankland und Duppa und von Schnapp überein. Den niedrigen Siedepunkt der Diäthylelessigsäure hebt Saytzeff am Schluss seiner Abhandlung noch ganz besonders hervor und behauptet, daß die Abweichung von der Beobachtung von Schnapp auf einer unvollkommenen Reinheit von Schnapp's Säure beruhen müsse. Unsere Säure aber siedet ebenfalls 4 bis  $5^{\circ}$  höher als die von Saytzeff. Bevor diese Widersprüche nicht gelöst sind, wird sich schwerlich mit Bestimmtheit sagen lassen, ob die Säure von Saytzeff oder die unserige die Diäthylelessigsäure ist. Im Gebiete der ungesättigten Säuren sind noch so viele dunkle Punkte, es finden, wie ich bereits wiederholt gezeigt habe, so aufser-

---

\*) Diese Annalen 183, 349.



ordentlich leicht Umlagerungen im Molecul statt, das eine Behauptung wie die, das unsere Säure nothwendig die Constitution der Diäthyllessigsäure haben müsse, uns etwas gewagt zu sein scheint, andererseits ist aber auch die Reaction, welche Saytzeff zur Diäthyllessigsäure führte, erfahrungsgemäß nicht ganz zulässig zu sicheren theoretischen Schlüssen.

Wir wollen deshalb unsere Säure einstweilen als *Hydroäthylcrotonsäure* und das Bromwasserstoffadditionsproduct der Aethylcrotonsäure als *Bromhydroäthylcrotonsäure* bezeichnen.

*Zersetzung der Bromhydroäthylcrotonsäure in alkalischer Lösung.* — Uebergießt man die gebromte Säure mit etwa 10 Gewichtstheilen Wasser und fügt darauf festes kohlen-saures Natrium in geringem Ueberschufs hinzu, so löst sich die Säure anfangs klar auf, aber bevor die letzte Menge derselben in Lösung gegangen ist, trübt sich die Flüssigkeit wieder milchig und es scheiden sich leichte Oeltröpfchen ab, welche, wenn nicht besondere Vorsicht angewendet wird, zum großen Theil mit der entweichenden Kohlensäure fortgeführt werden. Wir haben die Reaction anfänglich in einer Röhre vorgehen lassen, die unmittelbar nach dem Eintragen der Soda zugeschmolzen wurde. Nach einigen Stunden hatte sich dann ein farbloses, sehr leicht bewegliches Oel auf einer ganz farblosen wässerigen Lösung abgeschieden. Die Röhren wurden dann in Eis stehend geöffnet, die Kohlensäure entwich stürmisch und riß viel von dem leichten Oel mit fort. Um größere Mengen des öligen Zersetzungsproducts zu erhalten, haben wir darauf die Reaction in offenen, nur mit einem Rückflußkühler verbundenen Kolben, die in Eiswasser standen, vor sich gehen lassen und dabei stets das zehnfache Gewicht der Säure an Wasser und auf 1 Mol. der Säure 1 Mol. trockenes kohlen-saures Natrium angewandt. Die Reaction ist auch bei dieser niedrigen Temperatur nach kurzer Zeit beendigt.

Wenn die Kohlensäureentwicklung aufgehört und sich die leichte Oelschicht klar abgeschieden hatte, destillirten wir letztere von der wässerigen Flüssigkeit in einem sehr gelinde erwärmten Wasserbade durch einen mit Eiswasser gefüllten Kühler in eine mit Eis umgebene Vorlage ab. Dabei ging keine sichtbare Menge von Wasser mit über. Trotzdem wurde das Oel noch einige Zeit mit Chlorcalcium in Berührung gelassen und dann für sich destillirt. Es begann bei 37° zu sieden und ging fast vollständig bis 38° über, unter Zurücklassung einer sehr kleinen Menge einer erst über 160° siedenden, augenscheinlich durch Polymerisirung entstandenen Verbindung. Nach unseren bei der Untersuchung der Zimmtsäure und der Tiglinsäure gesammelten Erfahrungen konnte es kaum einem Zweifel unterliegen, dafs dieser Körper ein *Amylen* sei. Um dieses mit Sicherheit zu constatiren, brachten wir ihn sehr vorsichtig und unter guter Abkühlung mit so viel Brom zusammen, bis die Farbe desselben nicht mehr verschwand. Anfänglich wurde das Brom unter Zischen aufgenommen und erst ganz zuletzt trat eine ganz geringe Spur von Bromwasserstoff auf. Das Product wurde mit kohlen-saurem Natrium und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und analysirt.

0,1898 g gaben 0,3111 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_{10}Br_2$	
Br	69,56	69,72.

Die Verbindung war demnach reines *Amylenbromür*. Dasselbe siedete fast ohne Zersetzung bei 178 bis 180°. Eine Spur von Bromwasserstoffsäure, welche bei der Destillation zuletzt auftrat, rührt wahrscheinlich nur von einer Verunreinigung her.

Ueber die Kohlenwasserstoffe  $C_6H_{10}$  herrscht trotz der zahlreichen neuen Untersuchungen von Wagner und Say-

tzeff \*), Wischnegradski \*\*), le Bel \*\*\*) , Zeidler †), Eltekoff ††), Flawitzky †††), Étard \*) und Anderen noch manche Unklarheit und es sind noch zahlreiche Widersprüche zu beseitigen. Die meisten der von diesen Chemikern untersuchten Kohlenwasserstoffe aber besitzen einen so niedrigen Siedepunkt, dafs sie hier nicht näher in Betracht kommen. Dagegen gleicht unser Amylen in jeder Beziehung dem von Wagner und Saytzeff aus dem Jodür des Diäthylcarbinols mit alkoholischem Kali dargestellten *Aethylpropylen*, welches nach ihnen bei  $36^{\circ}$  siedet und ein bei  $178^{\circ}$  unter geringer Zersetzung siedendes Bromür giebt. Für diesen Kohlenwasserstoff leiten sie aus ihren Versuchen die sehr wahrscheinliche Formel  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$  ab und sie glauben, dafs damit auch das bei  $37^{\circ}$  siedende, von Wurtz aus Jodallyl und Zinkäthyl, aber nicht direct, dargestellte Amylen identisch sei.

Die Ausbeute an Amylen unter den angegebenen Versuchsbedingungen ist eine sehr gute. Um zu erfahren, ob und welche andere Zersetzungen gleichzeitig stattgefunden haben, säuerten wir die alkalische Flüssigkeit, von der das Amylen abdestillirt war, mit Schwefelsäure an und destillirten so lange ab, als das Uebergehende noch sauer reagierte. Aus dem Destillat wurde durch Neutralisiren mit kohlensaurem

\*) Diese Annalen **175**, 373; **179**, 302.

\*\*\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 1028; diese Annalen **190**, 328.

\*\*\*\*) Bull. soc. chim. **25**, 546; Compt. rend. **95**, 858.

†) Diese Annalen **186**, 245; **197**, 248.

††) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 706, 1904, 2057; **11**, 414.

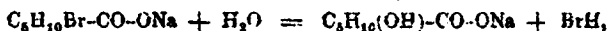
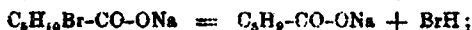
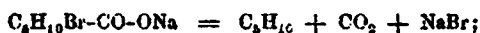
†††) Diese Annalen **169**, 205; **179**, 340; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 992.

\*) Compt. rend. **96**, 488.

Calcium und Eindampfen eine sehr kleine Menge eines Calciumsalzes erhalten, aus welchem Salzsäure eine feste, bei 41° schmelzende Säure abschied. Es war also eine sehr kleine Menge von Aethylcrotonsäure regenerirt worden.

Die saure Flüssigkeit, welche nach dem Abdestilliren der regenerirten Aethylcrotonsäure im Destillationsgefäß zurückblieb, enthielt noch eine kleine Menge einer nicht flüchtigen Säure, welche sie beim Schütteln mit Aether an diesen abgab. Vielleicht war diese Säure Diäthoxalsäure, verunreinigt mit einer Spur eines anderen Zersetzungsproducts, die die Krystallisation verhinderte. Beim Verdunsten des Aethers blieb nämlich ein syrupförmiger Rückstand, der auch bei längerem Stehen nicht fest wurde. Zu einer weiteren Reinigung reichte die sehr kleine Menge, welche aus 20 g der gebromten Säure entstanden war, nicht aus. Wir werden nachher auf diese Säure zurückkommen.

Die Bromhydroäthylcrotonsäure zeigt also beim Neutralisiren mit kohlen-saurem Natrium bei 0° durchaus das gleiche Verhalten wie die Bromhydrozimmtsäure \*). Es verlaufen drei verschiedene Reactionen neben einander :



aber von diesen ist die erstere weitaus die vorherrschende und die beiden letzteren müssen als ganz unwesentliche Nebenreactionen angesehen werden.

*Zersetzung der Bromhydroäthylcrotonsäure durch Wasser.* — 18 g der gebromten Säure wurden mit dem fünf-fachen Gewicht Wasser in Röhren eingeschlossen und diese 24 Stunden in ein siedendes Wasserbad gelegt. In den Röhren befand sich dann eine klare wässrige Lösung, auf deren

---

\*) Diese Annalen 105, 136.

Oberfläche eine leicht bewegliche Oelschicht schwamm. Das Volumen der letzteren war nahezu gleich dem Volumen der angewandten, unter dem Wasser sofort flüssig gewordenen Säure. Als die Röhren unter guter Abkühlung geöffnet wurden, entwich viel Kohlensäure. Das Oel wurde von der Oberfläche abgehoben und mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, um aufgelöste saure Körper fortzunehmen. Dabei verminderte sich das Volumen desselben auf etwa  $\frac{1}{4}$  des ursprünglichen. Der in verdünnter Natronlauge unlösliche Theil war reines *Amylen*, denn er siedete nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium constant bei  $37^{\circ}$ .

Das alkalische Waschwasser wurde mit dem wässerigen Röhreninhalt vereinigt und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure destillirt, bis die saure Reaction des Uebergehenden aufhörte. So wurde eine sehr reichliche Menge von regenerirter Aethylcrotonsäure in vollkommen reinem Zustande erhalten.

Aus dem Destillationsrückstande liefs sich mit Aether eine nicht flüchtige Säure ausziehen, die sich genau so verhielt, wie die bei der Zersetzung mit kohlenstoffsaurem Natrium entstandene. Auch bei der Zersetzung mit Wasser hatte sich davon nur eine relativ kleine Menge, wengleich mehr, als bei der Zersetzung mit kohlenstoffsaurem Natrium gebildet. Beim Abdestilliren des Aethers hinterblieb die Säure als ein gelb gefärbter Syrup, der beim Stehen im Exsiccator nicht erstarrte. Wir haben die Säure, um sie zu reinigen, zunächst in ihr Baryumsalz verwandelt. Dieses war zu leicht löslich in Wasser, um eine so kleine Menge durch Krystallisation daraus zu reinigen; in heifsem Alkohol dagegen war es schwerer löslich und beim Erkalten der heifsen Lösung schied es sich daraus in flockigen Massen ab, die aus sehr kleinen Nadeln bestanden.

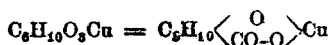
Dieses Salz hatte den Baryumgehalt eines oxycapronsauren Baryums,  $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$ , denn

0,2581 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,147 SO<sub>4</sub>Ba.

	Berechnet für (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ba	Gefunden
Ba	34,33	34,14.

Die durch genaues Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure frei gemachte Säure hinterblieb beim Verdunsten wieder als Syrup, aber in diesem bildeten sich jetzt nach längerem Stehen Krystalle, ohne dafs indefs die ganze Masse erstarrte. Die Krystalle wurden herausgenommen, abgepresst und in wenig Wasser gelöst. Sie schieden sich jetzt leicht wieder ab, waren aber an der Luft sehr zerfliefslich, vielleicht weil ihnen noch etwas einer syrupförmigen zerfliefslichen Substanz anhing. Aus diesem Grunde schmolzen sie auch unregelmäfsig zwischen 48 und 52°, also beträchtlich niedriger als die Diäthoxalsäure (74°). Eine weitere Reinigung durch Krystallisation war wegen der kleinen Menge nicht möglich.

Für die Ableitung der Constitution der Bromhydroäthylcrotonensäure war es von grosfer Wichtigkeit zu wissen, ob die daraus regenerirte Oxysäure Diäthoxalsäure oder eine isomere Säure ist. Wir haben deshalb noch einen vergleichenden Versuch in dieser Richtung ausgeführt. Es zeigte sich, dafs die heifse Lösung des Baryumsalzes unserer Säure mit einer heifsen Lösung von essigsäurem Kupfer versetzt fast sofort einen blauen Niederschlag gab, dessen Menge bei fortgesetztem Erhitzen zunahm. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, gut ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Er bildete dann ein leichtes feines hellblaues Pulver. Die Analyse ergab Zahlen, welche recht gut für ein basisches Salz :



paßten.

I. 0,1212 g gaben 0,049 CuO.

II. 0,1724 g „ 0,2359 -CO<sub>2</sub> und 0,0803 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>6</sub>	37,35	37,32
H <sub>10</sub>	5,12	5,17
O <sub>3</sub>	24,89	—
Cu	32,74	32,21
	<hr/> 100,00.	

Es wurde darauf chemisch reines diäthoxalsaures Baryum in derselben Weise mit essigsauerm Kupfer behandelt. Es entstand nicht sofort ein Niederschlag, erst als die Flüssigkeit im Wasserbade auf ein kleineres Volumen verdampft war, krystallisierte beim Erkalten ein Kupfersalz in heilblauen kugeligen Aggregaten aus. Als diese jedoch von der Mutterlauge getrennt, wieder in Wasser gelöst und die Lösung erwärmt wurde, schied sich ein unlöslicher Niederschlag in sehr reichlicher Menge aus, welcher dem oben beschriebenen fast vollständig glich. Es war bei diesem Versuch augenscheinlich zuerst das neutrale Salz gebildet, welches aber beim Erwärmen mit reinem Wasser sich in ein basisches verwandelte.

Wir müssen es hiernach leider unentschieden lassen, ob die regenerirte Säure Diäthoxalsäure war. Um sicheren Aufschluss darüber zu erhalten ist es nöthig, den Versuch mit viel größeren Quantitäten von Bromhydroäthylcrotonsäure auszuführen.

Durch Wasser von 100° wird also die Bromhydroäthylcrotonsäure in ähnlicher Weise wie in alkalischer Lösung bei 0° zersetzt, wenigstens entstehen genau die gleichen Producte, aber während bei der letzteren Zersetzung die Hauptreaction in der Bildung von Amylen besteht, wird beim Erhitzen mit Wasser viel weniger Kohlenwasserstoff gebildet und die größte Menge der Säure in Bromwasserstoff und Aethylcrotonsäure gespalten. Von den drei oben angeführten Reactionen wird die zweite hier zur Hauptreaction.

*Verhalten der Aethylcrotonsäure gegen Brom. Dibromhydroäthylcrotonsäure.* — Fügt man zu einer gut gekühlten

Lösung von Aethylcrotonsäure successive in kleinen Portionen die berechnete Menge Brom, so verschwindet anfänglich das Brom fast sofort und erst zuletzt nimmt die Flüssigkeit eine röthliche Farbe an. Bromwasserstoff tritt während der ganzen Operation nicht oder höchstens in sehr minimalen Quantitäten auf. Beim freiwilligen Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs scheiden sich große Krystalle des Bromadditionsproductes ab, die noch schöner, vollkommen wasserhell und durchsichtig durch einmaliges Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff erhalten werden. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt genau bei 80,5°.

Die Analyse ergab den der Formel  $C_6H_{10}Br_2O_2$  entsprechenden Bromgehalt.

0,2209 g gaben 0,3618 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	58,39	56,12.

*Zersetzung der Dibromhydroäthylcrotonsäure in alkalischer Lösung.* — Die Operation wurde genau so wie bei der einfach gebromten Säure in einem abgekühlten Kolben am Rückflusskühler ausgeführt und auf 1 Th. Säure 10 Th. kaltes Wasser und etwas mehr als die erforderliche Menge kohlensaures Natrium angewandt. Noch bevor sich die Säure ganz aufgelöst hatte, trübte sich die Flüssigkeit milchig und schieden sich Oeltropfen ab, die sich am Boden des Gefäßes ansammelten. Nach einigen Stunden war die Zersetzung beendigt. Beim Erwärmen ging das Oel mit den ersten Wasserdämpfen über. Es wurde mit Chlorcalcium entwässert und destillirt. Dabei zeigte es sich, daß es nicht einheitlich war. Es begann bei etwas über 108° zu sieden, die Hauptmenge wurde zwischen 110 und 112°, etwas weniger zwischen 112 und 115° aufzufangen, darauf stieg das Thermometer rasch auf 175°, es destillirte noch eine geringe Menge Flüssigkeit über, dann trat



Bromwasserstoff auf und im Gefäß blieb eine kleine Menge eines braunen Zersetzungsproductes.

Das bei 110 bis 112° aufgefangene Product war völlig wasserhell und farblos, aber beim Aufbewahren in gut verschlossenen Gefäßen nahm es bald eine gelbe Farbe an. Eine Brombestimmung ergab nur 48,18 pC. Br, während die Formel des Bromamylens  $C_5H_9Br$ , wofür der Körper der Analogie nach zu halten war, 53,69 pC. Br verlangt. In der Meinung, daß der zu niedrig gefundene Bromgehalt von der Anwesenheit einer kleinen Menge von Wasser herrühren könnte, haben wir dieses bei 110 bis 112° destillierte Product noch einige Zeit mit Chlorcalcium in Berührung gelassen und dann nochmals destillirt. Auffälliger Weise traten jetzt genau dieselben Erscheinungen wie bei der ersten Destillation ein, die Hauptmenge ging bei ungefähr 112° über, aber dann stieg das Thermometer wieder über 170°.

Die bei ungefähr 112° aufgefangene Portion wurde wieder analysirt.

0,1896 g gaben 0,2307 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_5H_9Br$	
Br	53,69	51,80.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß das Oel im Wesentlichen gebromtes Amylen ist, verunreinigt mit einer anderen wahrscheinlich sauerstoffhaltigen Verbindung. Die letztere kann direct bei der Zersetzung der gebromten Säure, oder, was wir nach allen unseren Beobachtungen für viel wahrscheinlicher halten, erst aus dem gebromten Amylen beim Stehen und Destilliren an der Luft gebildet sein. Daß eine derartige Oxydation an der Luft bei analogen Bromverbindungen stattfindet, ist ja vor Kurzem von Demole mit Sicherheit nachgewiesen.

Aus der alkalischen Flüssigkeit, von der das gebromte Amylen getrennt worden war, konnte durch Destillation mit

verdünnter Schwefelsäure eine sehr kleine Menge von regenerirter Aethylcrotonsäure isolirt werden. Es ist nicht ganz verständlich, durch welchen chemischen Proceß aus den zweifachgebromten Säuren die ursprüngliche ungesättigte Säure regenerirt wird, aber wir erinnern daran, daß dieselbe auffällige Erscheinung auch bei den analogen Zersetzungen der Bromadditionsproducte der Tiglinsäure und der Zimmtsäure beobachtet wurde.

Die Flüssigkeit, von der die Aethylcrotonsäure abdestillirt war, gab an Aether eine kleine Menge einer sehr schön krystallisirenden, nicht flüchtigen Säure ab, welche nach dem Umkrystallisiren bei 141° schmolz. Die gleiche Säure entsteht in größerer Menge bei der Zersetzung der Dibromhydroäthylcrotonsäure durch Wasser. Wir kommen gleich darauf zurück.

*Zersetzung der Dibromhydroäthylcrotonsäure durch Wasser.* — Je 5 g der gebromten Säure wurden mit 25 g Wasser in Röhren eingeschlossen und diese 20 bis 24 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Reaction augenscheinlich beendigt, denn bei längerem Erhitzen beobachtet man keine Veränderung und keine Vermehrung der am Boden der Röhren abgeschiedenen wasserhellen Oelschicht mehr. Beim Oeffnen der Röhren entwich Kohlensäure unter starkem Druck. Das abgeschiedene Oel wurde von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und, um es von aufgelösten sauren Körpern zu befreien, zuerst mit kohlen-saurem Natrium, dann mit Wasser geschüttelt, mit Chlorcalcium entwässert und direct analysirt, weil wir es für möglich hielten, daß die Ursache des früher zu niedrig gefundenen Bromgehaltes in einer erst während der Destillation stattfindenden Zersetzung liegen konnte; allein dieses nicht destillirte Product ergab nur 46,36 pC. Br, anstatt 53,69 pC. Es wurde darauf destillirt, wobei alle die früher beschriebenen Erscheinungen wieder beobachtet wurden. Das bei 110 bis 113°

aufgefangene Destillat ergab 47,55 pC. Br, eine zweite zwischen 113 und 116° aufgefangene Fraction 48,25 pC. Br.

Das gebromte Amylen war demnach noch weniger rein, als das bei der Zersetzung mit kohlensaurem Natrium erhaltene.

Die von dem Oel abgegossene wässrige Lösung lieferte bei der Destillation wieder eine kleine Menge Aethylcrotonsäure. Nachdem diese abdestillirt war, wurde die rückständige Flüssigkeit auf ein kleines Volumen verdampft und dann mit Aether ausgeschüttelt. Dabei ging jedesmal nur eine kleine Menge einer krystallinischen Säure in den Aether über, und zur vollständigen Erschöpfung des Rückstandes war es deshalb erforderlich, das Ausschütteln mit neuen Mengen von Aether sehr viele Male zu wiederholen, bis der Aether beim Abdestilliren gar keinen Rückstand mehr hinterliefs. Aus der ätherischen Lösung krystallisirte die Säure leicht in kleinen, aber gut ausgebildeten farblosen rhombischen Prismen, die genau bei 141° schmolzen.

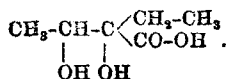
I. 0,2033 g gaben 0,3563 CO<sub>2</sub> und 0,1462 H<sub>2</sub>O.

II. 0,3524 g " 0,627 " " 0,2543 "

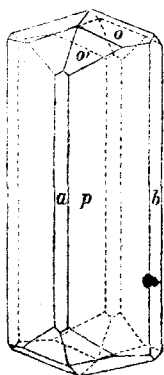
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C <sub>5</sub>	48,65	47,81	48,52
H <sub>12</sub>	8,11	7,97	8,08
O <sub>4</sub>	43,24	—	—
	100,00.		

Die Analyse I war mit der direct erhaltenen, gut krystallisirten Säure ausgeführt. Nach der Verbrennung zeigte sich, dafs im Platinschiffchen eine Spur unorganischer Substanz zurückgeblieben war. Die Säure wurde deshalb nochmals aus Aether umkrystallisirt und wieder analysirt (Analyse II).

Die neue Säure ist hiernach sehr wahrscheinlich eine mit der Glycerinsäure homologe Dioxysäure C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>(OH)<sub>2</sub>CO-OH, gebildet durch den Austausch der beiden Bromatome in der Dibromhydroäthylcrotonsäure gegen zwei Hydroxylatome, also wahrscheinlich :



Wir wollen sie als *Hexerinsäure* bezeichnen. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether und fast vollständig unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und Ligroin. Sie schmilzt constant bei 141°. Am schönsten krystallisirt sie aus Aether. Die so erhaltenen Krystalle wurden gemessen.



Krystallsystem : rhombisch.

$$a : b : c = 0,9573 : 1 : 0,3328.$$

Die folgenden Formen wurden beobachtet :

$$\begin{aligned} p &= \infty P (110) \\ a &= \infty \bar{P} \infty (100) \\ b &= \infty \check{P} \infty (010) \\ o &= P (111) \\ o' &= \check{P} \frac{1}{3} (\bar{3}11) \end{aligned}$$

	beobachtet	berechnet
$\infty P : \infty P = (110) : (1\bar{1}0) = 87^{\circ}30'$		—
$P : P = (111) : (1\bar{1}\bar{1}) = 34^{\circ}54'$		—
$P : P = (111) : (\bar{1}11) = 36^{\circ}$		$36^{\circ}30'40''$
$\check{P} \frac{1}{3} : \check{P} \frac{1}{3} = (\bar{3}11) : (\bar{3}\bar{1}\bar{1}) = 26^{\circ}9'$		$25^{\circ}56\frac{1}{2}'$
$\check{P} \frac{1}{3} : \check{P} \frac{1}{3} = (\bar{3}11) : (\bar{3}1\bar{1}) = 88^{\circ}36'$		$89^{\circ}24'$

Die Krystalle bilden gewöhnlich kleine Nadeln, verlängert in der Richtung der Verticalaxe, aber zuweilen werden auch sehr kurze Prismen erhalten. Die beiden Pinacoide, a und b, sind sehr schmal und oft fehlt eins oder beide ganz. An den nadelförmigen Krystallen ist die Pyramide  $\check{P} \frac{1}{3}$  vorherrschend, an den kurzen prismatischen Krystallen sind die beiden Pyramiden nahezu gleichartig entwickelt.

Die Salze dieser schön krystallisirenden Säure zeichnen sich nicht durch grofse Krystallisationsfähigkeit aus. Das

*Calciumsalz* ist äußerst leicht löslich und die Lösung desselben trocknet im Exsiccator zu einer dicken gummiartigen Masse ein. Auch in Alkohol ist es sehr leicht löslich, aus dieser Lösung wird es durch Aether in weissen Flocken gefällt, die aber, wenn die beiden Flüssigkeiten nicht vollständig wasserfrei sind, rasch zu einer gummiartigen und schleimigen Masse sich vereinigen und nicht abfiltrirt werden können. Auch das *Baryumsalz* ist so leicht löslich, dafs es nur in Form eines dicken Syrups erhalten wurde. Dagegen haben wir das ebenfalls leicht lösliche Kupfersalz in Krystallen erhalten. Die Lösung des Baryumsalzes wurde mit verdünnter Kupfervitriollösung genau ausgefällt und vom schwefelsauren Baryum abfiltrirt. Das Verdampfen der Lösung darf nur bei mäfsiger Wärme geschehen, denn bei Siedhitze scheidet sich aus derselben ein hellblaues, pulveriges, basisches Salz ab, welches in Wasser ganz unlöslich ist. Wir haben dieses Salz nicht analysirt, aber durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff die Hexerinsäure unverändert daraus wiedergewonnen. Die in mäfsiger Wärme concentrirte Lösung schied beim Stehen im Exsiccator Krystalle ab, denen aber ein wenig des basischen Salzes beigemischt war. Um sie davon zu befreien, wurden sie in Alkohol gelöst, aber beim Erwärmen damit begann sich wieder das unlösliche basische Salz zu bilden. Es wurde davon filtrirt und die Lösung in den Exsiccator gesetzt. Zuerst schied sich an den Gefäfsänden eine kleine Menge kleiner compacter blauer Krystalle ab, dann bildete sich in der Flüssigkeit eine reichliche Krystallisation von feinen, viel heller gefärbten Nadeln. Wahrscheinlich waren diese beiden verschiedenen aussehenden Krystalle im Krystallwassergehalt verschieden. Sie konnten mechanisch nicht von einander getrennt werden und wurden zusammen analysirt.

0,158 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 120 bis 130° 0,0238 H<sub>2</sub>O und gaben 0,0298 CuO.

	Berechnet für (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cu	Gefunden
Cu	17,74	17,73.

Der Wasserverlust beim Erwärmen entspricht einem Gehalt von 3½ H<sub>2</sub>O (gefunden 15,06, berechnet 14,98), aber darauf ist kein Gewicht zu legen, weil den zur Analyse verwandten helleren nadelförmigen Krystallen noch einige der blauen beigemengt waren.

Auch aus der zweifach-gebromten Säure werden demnach beim Erhitzen mit Wasser die gleichen Producte, wie beim Neutralisiren mit kohlensaurem Natrium in der Kälte gewonnen, aber auch hier ist das quantitative Verhältniß der Zersetzungsproducte in beiden Fällen ein verschiedenes. Bei der freiwilligen Zersetzung in alkalischer Lösung bei niederer Temperatur zerfällt fast die ganze Menge der Säure in Kohlensäure und das indifferente, im Wesentlichen aus Bromamylen bestehende Oel, regenerirte Aethylcrotonsäure und Hexerinsäure treten nur spureweise auf; bei der Zersetzung mit Wasser dagegen entsteht mehr Hexerinsäure und weniger Bromamylen.

**B. Hydrosorbinsäure und Sorbinsäure;** nach Versuchen von Karl Stahl, Ludwig Landsberg und Fr. Engelhorn.

Die zu den folgenden Versuchen benutzte Hydrosorbinsäure wurde, wie früher angegeben\*), dargestellt und gereinigt. Sie siedete constant bei 208° (Quecksilber ganz im Dampf) und erstarrte beim Abkühlen in einer Kältemischung nicht.

---

\*) Fittig und Barringer, diess *Annalen* **161**, 309. Es ist schon dort erwähnt worden, daß bei der Darstellung aus reiner Sorbinsäure regelmäßig ein öliges Nebenproduct in kleiner Menge entsteht, welches nicht flüchtig mit den Wasserdämpfen ist und deshalb beim Abdestilliren der Hydrosorbinsäure im Destillationsgefäß bleibt. Auch bei den neueren Versuchen bildete sich dieser Körper regelmäßig, bald in größerer, bald in geringerer Menge.

*Monobromcapronsäure.* — Die Vereinigung der Hydrosorbinsäure mit Bromwasserstoff findet außerordentlich leicht statt. Wendet man gleiche Volumina der Säure und rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure an, so bildet sich unter Freiwerden von Wärme eine vollständig klare Lösung, aus der sich nach kurzer Zeit Oeltropfen auszuschcheiden beginnen, die sich bald als gelbliche Oelschicht auf der Oberfläche ansammeln. Nur wenn eine größere Menge von Bromwasserstoffsäure angewandt wird, findet keine freiwillige Abscheidung der gebromten Säure mehr statt; sie muß dann durch Wasserzusatz abgeschieden werden. Hält man aber die angegebenen Verhältnisse inne, so ist nach einigen Stunden alle Hydrosorbinsäure in Monobromcapronsäure verwandelt und letztere kann von der Oberfläche abgehoben, durch Waschen mit etwas kaltem Wasser leicht gereinigt und in einem flachen Gefäß im Exsiccator von anhängendem Wasser befreit werden. Sie bildet dann ein farbloses schweres Oel von schwachem Geruch, welches in einer Kältemischung von  $-18^{\circ}$  nicht erstarrte. Bei einem Versuch, sie zu destilliren, fand Zersetzung unter Freiwerden von Bromwasserstoff statt.

- |      |          |       |       |                 |       |        |                   |
|------|----------|-------|-------|-----------------|-------|--------|-------------------|
| I.   | 0,2611 g | gaben | 0,353 | CO <sub>2</sub> | und   | 0,1312 | H <sub>2</sub> O. |
| II.  | 0,254    | „     | „     | 0,2448          | AgBr. |        |                   |
| III. | 0,3861   | „     | „     | 0,3737          | „     |        |                   |

Das gab Herrn Engelhorn die Veranlassung, das Verhalten der reinen Hydrosorbinsäure beim Erhitzen für sich und mit Schwefelsäure zu untersuchen. Wird die Hydrosorbinsäure in einem Kolben am Rückflußkühler in gelindem Sieden gehalten, so färbt sie sich bald gelb und nach und nach braun, und wenn man nach 30 bis 40 stündigem Erhitzen destillirt, so geht beim Siedepunkt der Hydrosorbinsäure kaum noch etwas über, das Thermometer steigt, ohne irgendwo stationär zu bleiben, von 210° auf über 300° und dann findet Zersetzung des Rückstandes statt. Ein ganz ähnliches Product erhält man, wenn Hydrosorbinsäure mit Schwefelsäure kurze Zeit in Röhren auf 100° erwärmt wird. Bestimmt charakterisirte Zersetzungsproducte konnten in beiden Fällen nicht isolirt werden.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C <sub>6</sub>	36,92	36,87	—	—
H <sub>11</sub>	5,64	5,58	—	—
Br	41,08	—	41,02	41,18
O <sub>2</sub>	16,41	—	—	—
	100,00.			

*Monojodcapronsäure.* — Eben so leicht wie mit Bromwasserstoff verbindet sich die Hydrosorbinsäure mit Jodwasserstoff. Wenn man auf 1 Vol. Hydrosorbinsäure 1 bis 1,5 Vol. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure anwendet und unter Abschluss des Lichtes stehen läßt, so findet auch erst klare Lösung statt, aber schon nach einigen Secunden beginnt die Jodcapronsäure sich abzuscheiden und nach ganz kurzer Zeit ist die Abscheidung beendet. Das durch Schütteln mit Wasser gewaschene und im dunkeln Exsiccator neben Schwefelsäure und Kali getrocknete Product ist rein. Es bildet ein fast farbloses, am Licht sich bald gelb färbendes Oel, welches in einer Kältemischung nicht erstarrte.

I. 0,4689 g gaben 0,4528 AgJ.

II. 0,7284 g gaben 0,6988 AgJ.

	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> JO <sub>2</sub>	Gefunden	
		I.	II.
J	52,48	52,12	51,84.

Die Ausbeute an Jodcapronsäure ist nahezu die theoretische. Aus 8 g Hydrosorbinsäure wurden 16 g reiner Jodcapronsäure erhalten. Die theoretische Menge ist 16,9 g.

*Dibromcapronsäure.* — Bringt man fein gepulverte Sorbinsäure mit einem grossen Ueberschufs von rauchender Bromwasserstoffsäure in gut verschließbaren Stöpselecyllindern zusammen, so löst sie sich nach längerem Schütteln klar auf. Nach einiger Zeit tritt Trübung ein und auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt sich allmählig eine dicke Oelschicht an. Läßt man jetzt unter zeitweiligem Umschütteln noch



einige Tage stehen, so wird das Oel allmählig schwerer, sinkt zu Boden und erstarrt hier nach und nach vollständig zu großen harten Krystallen. Die Vereinigung findet also in zwei Phasen statt, und das sich zuerst abscheidende leichtere Oel besteht gewiß im Wesentlichen aus Monobromhydrosorbinsäure, die sich dann weiter mit Bromwasserstoff zu der festen Dibromcapronsäure vereinigt. Die letztere wird direct rein erhalten. Man braucht sie nur mit etwas kaltem Wasser abzuwaschen und im Exsiccator zu trocknen. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Schwefelkohlenstoff. Sie ist darin ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in großen, compacten, wasserhellen Krystallen ab. Auch in Benzol ist sie leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 68°.

I. 0,3572 g gaben 0,3461 CO<sub>2</sub> und 0,1112 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2592 g gaben 0,356 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>6</sub>	26,28	26,40
H <sub>10</sub>	3,65	3,46
Br <sub>2</sub>	58,29	58,44
O <sub>2</sub>	11,68	--
	<hr/> 100,00.	

*Isodibromcapronsäure.* — Wir bezeichnen mit diesem Namen die flüssige Verbindung, welche Fittig und Barringer durch Einwirkung von Brom auf Hydrosorbinsäure in einer Kältemischung erhielten. Diese Verbindung wurde von Neuem dargestellt, aber auf etwas andere Weise. Hydrosorbinsäure wurde in ziemlich viel Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung abgekühlt und aus einem Tropftrichter allmählig die berechnete Menge Brom, gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, hinzugesetzt. Das Brom wurde aufgenommen, ohne dafs sich Bromwasserstoff entwickelte. Beim freiwilligen Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs blieb eine dicke, fast farblose Flüssigkeit zurück, die in einer Kältemischung zäher wurde, aber nicht

erstarrte. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß diese Verbindung mit der eben beschriebenen Dibromcapronsäure nur isomerisch ist. Aufser durch ihre physikalischen Eigenschaften unterscheidet sie sich von dieser ganz wesentlich durch ihre weit geringere Beständigkeit. Als wir eine Probe zur Analyse bei 50° von Schwefelkohlenstoff befreien wollten, trat Zersetzung unter starker Bromwasserstoffentwicklung ein, ja schon beim Stehen im Exsiccator giebt sie langsam Bromwasserstoff ab, und es war uns deshalb nicht einmal möglich, eine zur Analyse abgewogene Menge im Exsiccator auf constantes Gewicht zu bringen. Nach 24 stündigem Stehen hatt immer wieder eine Gewichtsabnahme von einigen Milligrammen stattgefunden. Darin liegt auch der Grund, weshalb wir den Bromgehalt zu niedrig finden mußten.

0,2245 g gaben 0,2924 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_{10}Br_2O_2$	
Br	58,39	55,4.

Eine *Dijodcapronsäure* darzustellen gelang nicht. Bringt man ganz reine gepulverte Sorbinsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure zusammen, so löst sie sich leicht auf, aber gleichzeitig färbt sich die Flüssigkeit selbst bei Abschluß des Lichtes tief rothbraun und nach einiger Zeit sammelt sich am Boden des Cylinders ein von freiem Jod tief-roth gefärbtes Oel an. Dieses wurde von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, durch Schütteln mit verdünnter schwefliger Säure und Wasser vom aufgelösten Jod befreit und dann im Exsiccator entwässert. Es glich dann in jeder Beziehung der vorhin beschriebenen Monojodcapronsäure und erstarrte ebenfalls in einer Kältemischung nicht. Die Dauer der Berührung mit der Jodwasserstoffsäure ist, wie uns die Analysen zeigten, ohne Einfluß auf die Zusammensetzung des Productes.

Die Substanz zur Analyse III war nur zwei Tage, die zur Analyse I und II acht Tage, die zur Analyse IV drei Wochen

mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure unter Abschluss des Lichtes und unter öfterem Umschütteln in Berührung gewesen.

I. 0,5098 g gaben 0,5395 CO<sub>2</sub> und 0,2031 H<sub>2</sub>O.

II. 0,6745 „ „ 0,6583 AgJ.

III. 0,3958 „ „ 0,4266 CO<sub>2</sub> und 0,1589 H<sub>2</sub>O.

IV. 0,3277 „ „ 0,3483 „ „ 0,1295 „

	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> JO <sub>2</sub>	Gefunden				Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> JO <sub>2</sub>
		I.	II.	III.	IV.	
O	20,75	28,85	—	29,38	28,99	C 30,00
H	4,54	4,43	—	4,45	4,39	H 3,75
J	52,48	—	52,74	—	—	J 52,92
O	13,23	—	—	—	—	O 13,33
	100,00					100,00.

Die Säure enthält also nur 1 Atom Jod in ihrem Molecul und es kann nur die Frage sein, ob sie eine Jodcapronsäure oder eine Jodhydrosorbinsäure ist. Wir halten das erstere für wahrscheinlicher; die Analysen passen, wie man sieht, besser für die Formel C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>JO<sub>2</sub>, dann gleicht die Verbindung in allen Eigenschaften der aus der Hydrosorbinsäure dargestellten Jodcapronsäure und endlich deutet darauf auch das auffällige Freiwerden von viel Jod bei der Reaction. Dafs die Säure bei der Darstellung aus der Hydrosorbinsäure auf der Oberfläche, bei der Darstellung aus der Sorbinsäure aber unter der Jodwasserstoffsäure sich ansammelt, hat augenscheinlich nur darin seinen Grund, dafs im letzteren Fall das spezifische Gewicht der Säure durch das von ihr aufgelöste Jod beträchtlich erhöht wird. Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf die Sorbinsäure verläuft demnach sehr wahrscheinlich in zwei Phasen: in der ersten, welche momentan beim Zusammenreffen stattfindet, entsteht unter Freiwerden von Jod Hydrosorbinsäure und diese verbindet sich dann weiter mit Jodwasserstoff zu Jodcapronsäure.

*Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf die Monobrom- und Monojodcapronsäure. Zur Erkennung*

der Constitution der Sorbinsäure und Hydrosorbinsäure war es vor allen Dingen wichtig zu erforschen, zu welcher der acht isomeren Capronsäuren sie in näherer Beziehung stehen. Da nun, nach früheren Versuchen von Fittig und Barringier, die Hydrosorbinsäure nicht die Fähigkeit besitzt, sich mit Wasserstoff direct zu vereinigen, so wurde versucht, in dem Bromwasserstoffadditionsproduct das Brom gegen Wasserstoff auszutauschen. Die ersten dahin zielenden Versuche, die von Stahl vor 3 Jahren ausgeführt wurden, waren vollständig erfolglos, weil die Bromcapronsäure wie alle ähnlichen Verbindungen sich äußerst leicht in alkalischer Lösung unter Abspaltung von Bromwasserstoff zersetzt und in Folge davon die ungesättigte Säure regenerirt wurde. Die Erfahrungen, welche wir seitdem gesammelt haben, machten es Herrn Landsberg möglich, diese Schwierigkeit zu überwinden und die Capronsäure in absolut reinem Zustand zu isoliren.

Zu den ersten Versuchen diente die Monobromcapronsäure. Um den schädlichen Einfluss des gebildeten Natriumhydroxyds möglichst zu beseitigen, wurde von Anfang an viel Wasser angewandt, die Lösung gut abgekühlt, das Natriumamalgam nur in kleinen Portionen hinzugesetzt und in sehr kurzen Zwischenräumen das freie Alkali immer mit verdünnter Schwefelsäure weggenommen. Nachdem in dieser Weise ein großer Ueberschuss von Amalgam hinzugesetzt war, wurde vom Quecksilber abgegossen, mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Die aus dem Destillat durch Neutralisiren, Eindampfen und Zersetzen der trockenen Salzmasse mit Schwefelsäure isolirte Säure war nicht einheitlich, sondern, wie sich bald herausstellte, ein Gemenge der gesättigten Säure mit der ungesättigten. Durch Destillation war eine Trennung der Säuren unmöglich, da ihr Siedepunkt sehr nahe liegt. Es blieb also nur die Darstellung von Salzen und die Trennung dieser durch

Krystallisation. Dazu eigneten sich recht gut die Calciumsalze. Das hydrosorbinsäure Calcium ist in heifsem Wasser etwas schwerer löslich als in kaltem. Das Gemisch von Calciumsalzen, welches die obigen Säuren lieferten, enthielt aber als Hauptbestandtheil ein in kaltem Wasser nur wenig, in heifsem viel leichter lösliches Salz. Dieses konnte durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein dargestellt werden. Es besafs dann die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Calciumsalzes der normalen Capronsäure und lieferte eine bei 204° constant siedende Capronsäure.

Ein weit günstigeres Resultat lieferte die Monojodcapronsäure, als sie in gleicher Weise behandelt wurde. Sei es nun, dafs diese leichter das Jod gegen Wasserstoff austauscht, sei es, dafs wir bei dem Versuch zufällig die erforderlichen Bedingungen besser inne gehalten haben, genug dabei wurde gar keine ungesättigte Säure regenerirt. Die mit den Wasserdämpfen abdestillirte Säure lieferte nach dem Neutralisiren mit kohensaurem Calcium nur normalcapronsäures Calcium, welches nicht umkrystallisirt zu werden brauchte, sondern direct mit Salzsäure zersetzt werden konnte und reine Capronsäure lieferte.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Capronsäure siedete constant bei 204 bis 205° (Quecksilber ganz im Dampf). Der Siedepunkt der normalen Capronsäure liegt nach Lieben und Rossi \*) bei 204,5°. Beim Abkühlen in einer Kältemischung erstarrte die Säure vollständig zu einer weifsen seideglänzenden Krystallmasse. Der Schmelzpunkt der erstarrten Säure wurde bei mehrmals wiederholten Versuchen bei  $-1,5^{\circ}$  gefunden. Nach Freund \*\*) schmilzt die normale Capronsäure bei  $-2^{\circ}$ .

---

\*) Diese Annalen 159, 75.

\*\*) Journal für prakt. Chemie, N. F. 3, 232.

- I. 0,282 g Säure aus der Monobromcapronsäure gewonnen gaben 0,6389 CO<sub>2</sub> und 0,2606 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,3262 g aus Monojodcapronsäure gaben 0,739 CO<sub>2</sub> und 0,3108 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C <sub>6</sub>	62,07	61,79	61,77
H <sub>11</sub>	10,34	10,27	10,58
O <sub>2</sub>	27,59	—	—
	100,00.		

Das *Calciumsalz* krystallisirte aus der heifs gesättigten Lösung in glänzenden Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser.

0,2095 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100 bis 120° 0,0133 H<sub>2</sub>O und gaben 0,0984 SO<sub>4</sub>Ca.

	Berechnet	Gefunden
2(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> )	79,86	—
Ca	13,89	14,79
H <sub>2</sub> O	6,25	6,85
	100,00.	

Es wurde ferner die Löslichkeit dieses Salzes in Wasser bestimmt.

0,0387 g der gesättigten Lösung von 18° gaben mit oxalsaurem Ammonium gefällt 0,1133 SO<sub>4</sub>Ca, entsprechend 0,225 g des wasserfreien Calciumsalzes.

Danach sind in 100 Th. Lösung von 18° 2,5 Th. wasserfreies Salz.

Kottal\*) fand, daß 100 Th. der Lösung des normalcapronsäuren Calciums bei 19,5° 2,75 Th. wasserfreies Salz enthalten \*\*)

\*) Diese Annalen 170, 95.

\*\*) Bei dieser Gelegenheit hat Herr Landsberg zum Vergleich auch die Löslichkeit des hydrosorbinsäuren Calciums bestimmt. Wenn man dieses Salz mit weniger Wasser, als zur vollständigen Lösung erforderlich ist, einige Zeit kocht und dann rasch filtrirt, so scheiden sich zuerst Krystalle ab, aber diese lösen sich nach dem

Das Silbersalz war in Wasser sehr schwer löslich und färbte sich am Licht nur langsam.

I. 0,3183 g gaben 0,3758  $\text{CO}_2$  und 0,1407  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,2631 „ „ 0,1276 Ag.

	Berechnet	Gefunden
$\text{C}_6$	32,29	32,20
$\text{H}_{11}$	4,93	4,90
$\text{O}_2$	14,35	—
Ag	48,43	48,48
	100,00.	

Durch diese Versuche darf es als vollkommen festgestellt angesehen werden, daß die sämtlichen Additionsproducte der Sorbinsäure und Hydrosorbinsäure Derivate der normalen Capronsäure sind. —

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die Monobromcapronsäure entsteht außer der Capronsäure und der regenerirten ungesättigten Säure noch eine kleine Menge einer nicht flüchtigen Säure, welche aus der Flüssigkeit, die beim Abdestilliren der flüchtigen Säuren bleibt, durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden kann. Sie ist identisch mit der gleich zu beschreibenden Oxycapronsäure und verdankt ihre Bildung der Einwirkung des Natriumhydroxyds auf die gebromte Säure.

*Zersetzung der Monobromcapronsäure mit Wasser und in alkalischer Lösung.* — Bei einem ersten zur Orientirung angestellten Versuch wurden 5 g der gebromten Säure mit

---

vollständigen Erkalten wieder auf. Zu den Löslichkeitsbestimmungen diente die Mutterlauge des im Exsiccator krystallisirten Salzes.

6,553 g Lösung bei 20,5° gaben 0,1873  $\text{SO}_4\text{Ca}$ .

10,5742 g bei 16° gaben 0,3258  $\text{SO}_4\text{Ca}$ .

Daraus ergibt sich in 100 Thl. Lösung nach der ersten Bestimmung 5,63 g, nach der zweiten 5,85 g wasserfreies Salz.

25 g Wasser in eine Röhre eingeschlossen und im Wasserbade bis zum Verschwinden der öligen Säure (etwa 10 Stunden) erhitzt. Es hatte sich dann eine vollständig klare Lösung gebildet und beim Oeffnen der Röhre zeigte sich in derselben durchaus kein Druck; Abspaltung von Kohlensäure und Bildung von Kohlenwasserstoff hatten also nicht stattgefunden. Bei den folgenden Versuchen wurde deshalb die Zersetzung durch Kochen am Rückflusskühler ausgeführt. Wenn die ölige Säure vollständig gelöst war, was unter diesen Verhältnissen in viel kürzerer Zeit erfolgte, wurde mehr Wasser hinzugesetzt und destillirt. Es ging mit den Wasserdämpfen eine reichliche Menge einer flüchtigen Säure über, welche aus den Salzen abgeschieden den Geruch und die sonstigen Eigenschaften der Hydrosorbinsäure besaß und bei starker Abkühlung auch nicht fest wurde. Die durch Neutralisation des wässerigen Destillats mit kohlensaurem Calcium und kohlensaurem Baryum dargestellten Salze hatten genau die Zusammensetzung der hydrosorbinsäuren Salze, das Calciumsalz enthielt 1 Mol. Krystallwasser, das Baryumsalz war wasserfrei; allein in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften dieser Salze, namentlich auch in ihrer Löslichkeit in Wasser zeigten sich einige Abweichungen von den hydrosorbinsäuren Salzen. Es ist nicht nöthig, hier die von Herrn *Landsberg* ausgeführten vergleichenden Versuche genau zu beschreiben, weil sie nicht ausreichen, die Frage mit Sicherheit zu entscheiden, ob hier sehr feine Isomerieverhältnisse vorliegen, oder ob die Ursache der beobachteten Verschiedenheiten in kleinen Verunreinigungen oder dgl. liegt. Es wäre ja immerhin möglich, daß das Bromatom beim Austritt ein anderes Wasserstoffatom als dasjenige, welches es in die Verbindung einführt, mit fortnimmt; es wäre ja auch denkbar, daß hier ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie bei der Angelicasäure,



welche bekanntlich durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Bromwasserstoff in Tiglinsäure übergeht.

Die Frage soll später endgültig entschieden werden.

Die nach dem vollständigen Abdestilliren der flüchtigen Säure zurückgebliebene Flüssigkeit wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten eine dickflüssige bräunlichgelb gefärbte Säure, die auf keine Weise zum Erstarren zu bringen war. Auch die Salze dieser Säure besitzen wenig angenehme Eigenschaften. Es wurden nach einander das Calcium-, Baryum-, Zink- und Kupfersalz dargestellt. Alle diese Salze waren in Wasser sowohl, wie in Alkohol sehr leicht löslich und blieben beim freiwilligen Verdunsten ihrer wässrigen oder alkoholischen Lösungen als syrupdicke oder gummiartige Massen zurück, die selbst nach langem Stehen im Vacuum kein Zeichen von Krystallisationsfähigkeit zeigten. Trotzdem waren die Salze wahrscheinlich rein, wenigstens gaben sie, so weit sie analysirt wurden, Zahlen, welche für die Formeln der oxy-capronsäuren Salze genau passen.

Das *Calciumsalz* erstarrt zu einer glasartigen spröden Masse, wenn man den Syrup, der beim Verdunsten im Exsiccator bleibt, einige Zeit auf 60 bis 70° erwärmt und dann im Exsiccator erkalten läßt. An der Luft zieht es rasch wieder Wasser an und zerfließt wieder zu einem Syrup.

0,1468 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0661  $\text{SO}_4\text{Ca}$ .

	Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5)_2\text{Ca}$	Gefunden
Ca	13,24	13,21.

Zur vollständigen Analyse wurde aus dem Calciumsalz das *Silbersalz* dargestellt. Versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung irgend eines Salzes mit einer Lösung von salpetersaurem Silber, so wird das Silbersalz als ein weißer Niederschlag gefällt und aus dem Filtrat davon scheidet sich

beim Stehen noch ein Theil des gleichen Salzes in kleinen Nadelchen ab. Es läßt sich nicht wohl aus heißem Wasser umkrystallisiren, weil es sich beim Erhitzen mit Wasser und auch am Licht rasch schwärzt.

I. 0,2712 g des bei 70° getrockneten Salzes gaben 0,2968 CO<sub>2</sub> und 0,1224 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2757 g gaben 0,1247 A

	Berechnet	Gefunden
C <sub>6</sub>	80,15	29,81
H <sub>12</sub>	4,60	5,01
O	20,08	—
Ag	45,19	45,23
	<hr/>	
	100,00.	

Wird die Säure aus dem Baryumsalz durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure oder aus dem Zink- oder Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff frei gemacht, so kann die Lösung auf ein ganz kleines Volumen eingedampft werden, ohne daß sich etwas daraus abscheidet; setzt man sie dann ins Vacuum oder in den Exsiccator, so bleibt eine dicke gelbliche Flüssigkeit, welche beim Uebergießen mit kaltem Wasser unlöslich darin zu sein scheint und sich als Oel zu Boden setzt. Um dieses wieder in Lösung zu bringen, muß man es mit ziemlich viel Wasser erwärmen. Die klare Lösung kann dann wieder in der Wärme oder im Vacuum auf ein kleines Volumen verdampft werden, ohne daß sich irgend etwas abscheidet. Danach scheint es, als ob die Säure beim vollständigen Verdunsten ihrer Lösung, ähnlich wie es Wislicenus bei der Milchsäure fand, in einen der Dilactylsäure oder dem Lactid entsprechenden Aether übergeht, der in Wasser wenig löslich ist und erst durch längeres Digeriren mit Wasser wieder in die lösliche Säure zurückverwandelt wird. Auf jeden Fall ist diese *Oxycaprinsäure* verschieden von der Leucinsäure

und von der aus normaler Capronsäure von Erlenmeyer \*) und Ley \*\*) dargestellten Oxysäure. —

Der Versuch mit kohlensaurem Natrium wurde genau so wie bei der Bromhydroäthylcrotonsäure ausgeführt. Die Bromcapronsäure wurde in Röhren mit 5 Th. Wasser übergossen, dann festes kohlensaures Natrium (auf 1 Mol. Säure 1 Mol.  $\text{CC}_3\text{Na}_2$ ) hinzugesetzt und die Röhren rasch zugeschmolzen. Die Säure löste sich auf und gleich nachher schied sich ein weißer Niederschlag, augenscheinlich aus dem Natriumsalz bestehend, ab. Da dieses in der Kälte nur sehr langsam sich zersetzte, wurden die Röhren kurze Zeit in einem Wasserbade von  $60^\circ$  erwärmt. Jetzt entstand eine vollständig klare Lösung, welche auch nach dem Erkalten klar blieb und keine Spur eines Kohlenwasserstoffs abschied. Bei der näheren Untersuchung des Röhreninhaltes zeigte sich dann, dafs daraus die gleichen Producte wie beim Erhitzen mit Wasser entstanden waren.

Die Monobromcapronsäure unterscheidet sich in ihrem chemischen Verhalten also dadurch sehr wesentlich von der Bromhydroäthylcrotonsäure, dafs sie bei gleicher Behandlung die Spaltung in Kohlensäure, Bromwasserstoff und einen Kohlenwasserstoff, welche bei der letztgenannten Säure weitaus die Hauptreaction ist, durchaus nicht erleidet.

*Zersetzung der Dibrom- und Isodibromcapronsäure mit Wasser und in alkalischer Lösung.* — Reine, gut krystallisirte Dibromcapronsäure wurde mit dem fünffachen Gewicht Wasser in zugeschmolzenen Röhren bis zur vollständigen Zersetzung im Wasserbade erhitzt. Dazu war eine verhältnifsmäfsig lange Zeit, zur Zersetzung von 5 g ein 30 stündiges Erhitzen erforderlich. Der Röhreninhalt war dann in der Wärme vollständig klar und enthielt kein öliges Product. Beim Erkalten schieden sich

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 1840.

\*\*) Daselbst **10**, 231.

lange nadelförmige Krystalle ab. Die Röhren öffneten sich beim Anblasen der Spitzen unter sehr geringem Druck. Die abgeschiedenen Krystalle erwiesen sich bei näherer Untersuchung als reine *Sorbinsäure*; sie waren schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, schmolzen bei  $134^{\circ}$  und enthielten kein Brom. Bei der Destillation der davon abfiltrirten wässerigen Flüssigkeit wurde ein saures Destillat erhalten, aus welchem nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Natrium und Eindampfen durch Salzsäure eine weitere Menge von *Sorbinsäure* abgeschieden wurde. Der Destillationsrückstand gab beim Ausschütteln mit Aether an diesen eine kleine Menge einer nicht mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure ab, welche beim Abdestilliren und Verdunsten des Aethers als dickflüssiges Liquidum zurückblieb. Zahlreiche Versuche, diese Säure selbst oder eines ihrer Salze in krystallisirtem Zustand zu erhalten, waren erfolglos.

Genau dieselben Zersetzungsproducte liefert die Dibromcapronsäure in alkalischer Lösung. Bringt man die Säure mit 5 bis 10 Th. Wasser zusammen und setzt dann die erforderliche Menge kohlensaures Natrium (auf 1 Mol. Säure  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{CO}_2\text{Na}_2$ ) hinzu, so scheidet sich bald ein schwer lösliches Natriumsalz ab, welches sich in der Kälte nicht oder nur äußerst langsam zersetzt. Erwärmt man aber, so ist die Zersetzung rasch beendigt. Wird die Operation in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt, so erhält man eine klare Lösung und keine Spur eines öligen Körpers. Die Röhren wurden mit Eis abgekühlt, in Verbindung mit einem Kaliapparat gesetzt, der etwas Brom enthielt und dann geöffnet. Das Brom nahm von dem entweichenden Gas nichts auf, denn es löste sich nachher in verdünnter Kalilauge klar auf. Der Röhreninhalt wurde dann mit Salzsäure angesäuert und destillirt. Dabei ging *Sorbinsäure* über und in dem Rückstand blieb die nicht flüchtige unkrystallinische Säure.

Wir vermutheten, dafs sich die flüssige Isodibromcapronsäure, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff abgibt, viel leichter und rascher als die isomere Säure zersetzen würde; allein es zeigte sich, dafs die vollständige Zersetzung in bromfreie Säuren viel schwerer erfolgt. Nach 42 stündigem Erhitzen mit Wasser auf  $100^{\circ}$  in Röhren war noch keine klare Lösung entstanden, und als der Röhreninhalt destillirt wurde, gingen, wie die weitere Untersuchung zeigte, mit den Wasserdämpfen zwei Säuren über, von welchen die eine leicht krystallisirte und sich als Sorbinsäure erwies; die andere aber schied sich aus den Salzen als Oel ab, enthielt noch Brom und war demnach sehr wahrscheinlich Bromhydrosorbinsäure.

Aus dem Destillationsrückstand zog Aether wieder eine kleine Menge einer nicht flüchtigen bromfreien Säure aus, welche in Exsiccator flüssig blieb, aber ein in hübschen farblosen Blättchen krystallisirendes *Calciumsalz* gab.

Die Analyse dieses Salzes ergab Zahlen, welche genau für die Formel eines *oxyhydrosorbinsäuren Calciums*  $(C_8H_9O_3)_2Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$  passen.

0,254 g des lufttrockenen Salzes verloren bei  $100^{\circ}$  0,0208  $H_2O$  und gaben 0,1066  $SO_4Ca$ .

	Berechnet	Gefunden
$2(C_8H_9O_3)$	79,39	—
Ca	12,31	12,34
$1\frac{1}{2}H_2O$	8,30	8,18
	<hr/> 100,00.	

Danach scheint es, dafs die gebildete Oxysäure eine Oxyhydrosorbinsäure ist, aber aus *einer* Analyse läfst sich freilich kein ganz sicherer Schlufs ziehen. Der Verlauf der Reaction ist dann aber vollständig klar. Die Isodibromcapronsäure spaltet mit grofser Leichtigkeit 1 Mol. Bromwasserstoff ab und geht in Bromhydrosorbinsäure über, die sehr beständig ist und erst bei langem Erhitzen mit Wasser zum Theil sich in Sorbin-

säure' und Bromwasserstoff spaltet, zum Theil aber durch Austausch des Broms gegen Hydroxyl in Oxyhydrosorbinsäure übergeht.

Für den Vergleich mit den anderen von uns untersuchten ungesättigten Säuren ist es von Wichtigkeit, dafs auch diese zweifach gebromten Säuren unter keinen Umständen die Spaltung in Kohlensäure und gebromte Kohlenwasserstoffe erleiden. —

Viel beständiger gegen Wasser, als die beiden isomeren Dibromsäuren, ist das Bromadditionsproduct der Sorbinsäure, die *Tetrabromcapronsäure*. Wir haben diese sehr lange Zeit in zugeschmolzenen Röhren mit Wasser auf 100° erhitzt, ohne dafs eine Zersetzung bemerkbar war. In alkalischer Lösung dagegen zersetzt sie sich leicht, aber in wenig glatter Weise. Es entstehen dabei ein indifferentes bromhaltiges Oel, Sorbinsäure und bromhaltige Säuren. Die Eigenschaften dieser Producte und ihre leichte Zersetzbarkeit erschweren die Untersuchung außerordentlich. Wir haben mit Ausnahme der Sorbinsäure keines derselben in einem zur weiteren Untersuchung geeigneten Zustand erhalten.

C. *Brenzterebinsäure*; nach Versuchen von Julius Bredt und Rud. Fittig.

*Verhalten gegen Bromwasserstoffsäure.* — Die Brenzterebinsäure unterscheidet sich in ihrem Verhalten gegen Bromwasserstoffsäure von allen anderen von uns untersuchten ungesättigten Säuren ganz wesentlich. Bringt man sie mit rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure zusammen, so löst sie sich augenblicklich unter Freiwerden von Wärme darin auf, aber diese Lösung bleibt vollständig klar und scheidet nichts ab, man mag wenig oder viel Bromwasserstoffsäure anwenden, man mag bei 0° oder bei gewöhnlicher Temperatur tage-, wochen- oder jahrelang stehen lassen, oder in zugeschmolzenen Röhren

auf 100° erwärmen. Auch auf Zusatz von wenig oder viel Wasser blieb die Lösung vollkommen klar und beim Verdunsten auf dem Wasserbade — gleichgültig ob vorher Wasser zugesetzt war oder nicht — hinterliess sie keinen Rückstand. Um zu erfahren, ob die Brenzterebinsäure etwa ganz unangegriffen geblieben war, verdünnten wir darauf die Lösung nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur mit viel Wasser und destillirten. Zu unserem Erstaunen reagirte das ganz klare wässerige Destillat anfänglich wie auch später absolut neutral. Brenzterebinsäure war demnach nicht mehr vorhanden. Wir suchten jetzt die Zersetzungsproducte derselben in dem klaren Destillationsrückstand, aber dieser gab beim Schütteln mit indifferenten Lösungsmitteln, Aether, Schwefelkohlenstoff u. s. w. wieder so gut wie nichts an dieselben ab. Endlich, nachdem wir eine grosse Menge Material verbraucht und bei allen Versuchen beständig negative Resultate erhalten hatten, so dafs uns der Verbleib der Brenzterebinsäure allmählig anfang, in hohem Grade räthselhaft zu werden, kamen wir auf den Gedanken, das wässerige, neutral reagirende Destillat auf neutrale, leicht flüchtige, in Wasser lösliche Körper zu untersuchen; wir sättigten es mit kohlen-saurem Kalium, und alsbald schied sich auf der Oberfläche eine farblose Oelschicht ab. Um diese Verbindung in gröfserer Menge zu erhalten, braucht man nur die Lösung der Brenzterebinsäure in dem  $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen rauchender Bromwasserstoffsäure einige Tage stehen zu lassen, dann mit viel Wasser zu versetzen und zu destilliren. Das Destillat wird mit kohlen-saurem Kalium gesättigt und das abgeschiedene wasserhelle Oel mit ausgeglühtem kohlen-sauren Kalium entwässert und destillirt. Es siedet dann vollkommen constant bei 206° (Quecksilber ganz im Dampf). Es hat also den Siedepunkt der Brenzterebinsäure und die Analyse zeigte auch die Zusammensetzung derselben.

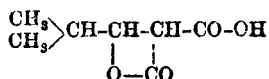
I. 0,168 g gaben 0,3886 CO<sub>2</sub> und 0,135 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,2146g " 0,4925 " " 0,1721 "

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C <sub>6</sub>	63,16	63,10	62,58
H <sub>10</sub>	8,77	8,92	8,88
O <sub>2</sub>	28,07	—	—
	100,00.		

Die Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von V. und C. Meyer ergab ferner, daß der Verbindung auch das der Formel C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> entsprechende Moleculargewicht zukommt. Sie wurde gefunden bei 230° = 3,936, bei 250° = 3,83, während die theoretische = 3,94 ist.

Was die Eigenschaften dieser Verbindung anbetrifft, so ist sie eine wasserhelle, bei 206° siedende Flüssigkeit von schwachem aromatischem Geruch. In Wasser ist sie leicht löslich, aber nicht in jedem Verhältniß damit mischbar. Auch die concentrirte Lösung ist ohne Reaction auf Lackmuspapier und aus ihr wird durch Auflösen von kohlensaurem Kalium die Verbindung sofort unverändert wieder abgeschieden.

Die chemische Natur dieses sehr interessanten Körpers und seine Bildung bei den erwähnten Reactionen ist leicht verständlich, wenn man sich an die Constitution der Terebinsäure, der Muttersubstanz der Brenzterebinsäure erinnert. Vor einigen Jahren\*) hat der Eine von uns gezeigt, daß die Terebinsäure als das innere Anhydrid der mit der Aepfelsäure homologen Diaterebinsäure aufzufassen ist und daß ihr sehr wahrscheinlich die Constitutionsformel :

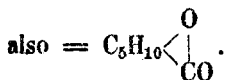


zukommt. Die gleichen Beziehungen nun, welche zwischen der Terebinsäure und der Diaterebinsäure bestehen, finden auch zwischen dem neuen Körper und der Oxy-Isoca-

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 649 und diese Annalen 180, 66.



pronsäure statt; er ist das innere Anhydrid dieser Säure,



Derartige Anhydride sind — vielleicht mit Ausnahme des complicirteren, von Heintz vor Kurzem \*) als Amidotrimethylbutylactid beschriebenen Körpers — in der Milchsäurereihe bisher nicht bekannt. Allerdings wurde früher und wird theilweise auch noch heute das gewöhnliche *Lactid* als ein solches Anhydrid angesehen, und der Eine von uns hat selbst wiederholt den Namen „lactidartige Anhydride“ für das Cumarin, die Terebinsäure und einige Abkömmlinge der Piperinsäure gebraucht, allein mit Unrecht. Das Lactid hat

mit diesen Körpern Nichts gemein, es ist nicht  $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \quad | \\ \text{CO} \end{array}$ ,

sondern  $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{array}{l} \text{O-CO} \\ \diagdown \quad | \quad \diagup \\ \text{CO-O} \end{array} \text{CH-CH}_3$ , d. h. ein aus 2 Mol. Milchsäure gebildeter Aether. Bekanntlich hat Henry \*\*) schon aus der Dampfdichte des Lactids den Schlufs gezogen, daß demselben die verdoppelte Molecularformel zukomme, und wenn diese Versuche auch keine unbedingte Beweiskraft hatten, weil die Bestimmung bei 185°, also weit unter dem Siedepunkt des Lactids ausgeführt wurden und Henry nicht den Nachweis geliefert hat, daß der Lactiddampf bei dieser Temperatur sich schon wie ein vollkommenes Gas verhält, so zeigt doch ein Vergleich des obigen aus der Terebinsäure erhaltenen Körpers mit dem Lactid auf das Deutlichste, daß die beiden Verbindungen unmöglich gleich constituirt sein können. Das Lactid siedet erst bei 255° unter theilweiser Zersetzung, die neue Verbindung siedet 50° niedriger und

\*) Diese Annalen 189, 231; 192, 329 und 339.

\*\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 753.

destillirt völlig unzersetzt. Eine solche Thatsache würde ohne alle Analogie sein, wenn die neue Verbindung wirklich das Homologe des Lactids mit der doppelten Anzahl von Kohlenstoffatomen wäre. Noch grössere Verschiedenheiten aber zeigen sich im chemischen Verhalten. Das Lactid zieht schon aus der Luft Wasser an und verwandelt sich damit zurück in Milchsäure, die neue Verbindung löst sich unverändert in Wasser, läßt sich unverändert mit Wasser destilliren und aus der wässerigen Lösung sogar mit kohlen-saurem Kalium abscheiden, ohne dafs die Anhydridbildung gelöst wird.

Es ist wünschenswerth, für diese Gruppe von Verbindungen, deren bis jetzt einfachster Repräsentant der im Vorstehenden beschriebene Körper ist, eine allgemeine Bezeichnungsweise zu haben, und da der Name „Lactide“ nicht anwendbar ist, weil dann das Lactid  $\kappa\alpha\tau' \acute{\epsilon}\xi\sigma\chi\eta\nu$  kein Lactid sein würde, so schlagen wir als Gruppenbezeichnung den Namen „Lactone“ vor. Bisher waren in der Fettkörpergruppe nur Lactone von zweibasischen Säuren, nämlich die Paraconsäure (Lacton der Itamalsäure), die Terebinsäure (Lacton der Diaterebinsäure), die Aconsäure (Lacton der Oxyitaconsäure) und die Muconsäure (Lacton der Oxyhydromuconsäure) bekannt. In der aromatischen Gruppe ist das Cumarin der Hauptrepräsentant der Lactone. Es gehört hierher ferner das Umbelliferon, das Phtalid von Hessert, das Orthobenzhydrylbenzoësäureanhydrid von Zincke, das sogenannte Oxycamphersäureanhydrid von Wreden, das Santonin, über welches wir durch die Untersuchungen von Cannizzaro in der letzten Zeit so viel Neues und Interessantes erfahren haben u. s. w. Dagegen scheint uns das Salicylid nicht in die Gruppe der Lactone zu gehören, sondern eine dem Lactid entsprechende Verbindung zu sein.

Das Lacton der Oxyisocaprönsäure wird wohl nicht lange der einzige Repräsentant dieser Körpergruppe in der Milch-

säurereihe bleiben. Wenn wir bedenken, wie viele vergebliche Versuche wir ausführten, bevor wir das Lacton auffanden, welches sich durch seine Eigenschaften: in Wasser leicht löslich und mit den Wasserdämpfen leicht flüchtig, von sehr schwachem Geruch und ohne Reaction auf Lackmus zu sein, so leicht der Beobachtung entzieht; so halten wir es nicht für unmöglich, daß bei früheren Untersuchungen und speciell bei den unter der Leitung des Einen von uns in den letzten Jahren ausgeführten, die Bildung derartiger Körper übersehen worden ist.

Eine charakteristische Eigenschaft der Lactone ist, daß sie beim Erhitzen mit starken Basen die Salze der entsprechenden Oxysäuren geben. So verhält sich auch das aus der Brenzterebinsäure erhaltene Lacton. Beim Kochen mit concentrirtem Barytwasser am Rückflusskühler löst es sich auf, und wenn man nachher aus der Lösung das überschüssige Baryumhydroxyd mit Kohlensäure ausfällt und das Filtrat verdunstet, bleibt ein fester, weißer, nicht deutlich krystallinischer Rückstand. Dieser ist in Wasser und in gewöhnlichem wässerigen Alkohol schon in der Kälte sehr leicht löslich. In absolutem Alkohol dagegen ist er nur in der Hitze löslich und krystallisirt aus dieser Lösung beim Erkalten fast vollständig wieder aus.

Dieses Salz hat die Zusammensetzung des *oxyisocapro-sauren Baryums*,  $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$ .

0,2398 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1298  $SO_4Ba$ .

	Berechnet für $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	34,33	34,23.

Durch genaues Ausfällen der wässerigen Lösung dieses Salzes mit Schwefelsäure erhält man eine klare, stark sauer reagirende Lösung. Ob sich aus dieser die Oxysäure wird isoliren lassen, oder ob dabei eine Rückverwandlung in das

Lacton stattfindet, können wir heute noch nicht sagen. Wir beabsichtigen dieses Lacton einem sehr eingehenden Studium zu unterwerfen, auch werden wir versuchen, andere zu derselben Gruppe gehörende Verbindungen zu gewinnen und darüber bald weitere Mittheilungen machen. Hier wollen wir nur noch auf die sehr merkwürdige Bildungsweise des Lactons etwas näher eingehen. Es ist wohl unzweifelhaft, daß sich als Zwischenstufe ein Bromwasserstoffadditionsproduct der Brenzterebinsäure, eine Bromisocaproensäure bildet, aber diese muß unbeständiger, als irgend eine andere derartige Verbindung sein, sie muß die größte Neigung haben, das Brom gegen Hydroxyl (resp. Sauerstoff) auszutauschen, denn diese Umsetzung findet augenscheinlich schon in dem Maße, wie sie sich bildet, statt. Nach den vielen erfolglosen Versuchen, welche wir zur Isolirung der gebromten Säure gemacht haben, ist man wohl berechtigt anzunehmen, daß das Lacton schon in der Bromwasserstofflösung enthalten sei und sich nicht erst beim Verdünnen derselben mit Wasser bilde. Wenn diese Auffassung die richtige ist, so war zu erwarten, daß man bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Brenzterebinsäure bei Abwesenheit von Wasser die gebromte Säure erhalten würde. Der Versuch hat diese Erwartung nicht getäuscht. Die reine Brenzterebinsäure absorhirt bei 0° gasförmigen Bromwasserstoff in reichlicher Menge, ohne daß übrigens eine sichtbare Veränderung stattfindet. Läßt man die mit Bromwasserstoff gesättigte Säure aber einige Zeit in offenen Gefäßen stehen, so beginnt die Abscheidung von farblosen Krystallen, deren Menge beim Abkühlen und Schütteln zunimmt. Bei unseren bisherigen Versuchen war die Ausbeute daran im Verhältniß zu der angewandten Brenzterebinsäure immer eine sehr geringe. Die Krystalle lassen sich nach dem Trocknen neben Schwefelsäure und Kali aus Schwefelkohlenstoff unverändert umkrystallisiren und in sehr schön.

ausgebildeten Formen erhalten. In kaltem Wasser sind sie unlöslich, aber in längerer Berührung damit und sehr rasch bei gelindem Erwärmen mit Wasser gehen sie unter Zersetzung in Lösung und die völlig klare Flüssigkeit enthält dann viel freie Bromwasserstoffsäure. Wir haben diese Verbindung bis jetzt nur in kleiner Menge unter Händen gehabt und sie noch nicht analysirt, aber nach den angeführten Beobachtungen kann es wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dafs sie die so lange vergeblich gesuchte Bromisocapronsäure ist. Wir hoffen in kurzer Zeit ausführlichere Mittheilungen über diese interessanten Körper machen zu können.

## 2) Zur Kenntnifs der Methacrylsäure; von Fr. Engelhorn.

Bei der Untersuchung der Methacrylsäure \*) gelang es mit grofser Leichtigkeit, aus derselben eine schön krystallisirte Jodisobuttersäure zu gewinnen. Der Versuch, in derselben Weise mit Bromwasserstoff eine Bromisobuttersäure darzustellen, war nicht so erfolgreich, weil immer gleichzeitig ein Theil der Methacrylsäure polymerisirt wurde \*\*) In dem jetzigen Stadium unserer Untersuchung über die ungesättigten Säuren war es von einiger Wichtigkeit geworden, den Versuch zu wiederholen, weil der Vergleich der so ge-

---

\*) Diese Annalen 188, 59.

\*\*) Ich habe damals die Versuche, welche Herr Paul zur Isolirung der Bromisobuttersäure ausgeführt hat, nicht ausführlich mitgetheilt. Wie aus seiner Dissertation (Tübingen 1876) ersichtlich, ist ihm die Trennung derselben von dem amorphen Polymerisirungsproduct durch Schwefelkohlenstoff vollkommen gelungen, aber er hat die Säure, weil sie erst bei starker Abkühlung erstarrte und bei gelinder Wärme wieder schmolz, also ganz andere Eigenschaften als die bekannte Bromisobuttersäure besafs, für unrein gehalten und deshalb nicht analysirt.

bildeten Säure mit der bekannten Bromisobuttersäure wahrscheinlich einen Anhaltspunkt liefern würde zur Entscheidung der Frage, in welcher Weise die Anlagerung der Wasserstoffsäuren an ungesättigte Säuren von ähnlicher Constitution, wie die Methacrylsäure, vor sich geht.

Diese neueren Versuche haben nun ergeben, daß die Polymerisirung der Methacrylsäure ganz vermieden wird und die Umwandlung derselben in Bromisobuttersäure eine vollständige ist, wenn man die reine Säure mit einem großen Ueberschuß von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (dem vier- bis fünffachen Volum) zusammenbringt und einige Zeit im Eisschrank stehen läßt. Es scheidet sich unter diesen Verhältnissen Nichts ab und auch beim nachherigen Verdünnen mit Wasser wird nur eine relativ geringe Menge von Oel abgeschieden, aber durch Ausschütteln der verdünnten Lösung mit Schwefelkohlenstoff läßt sich die gebildete Bromisobuttersäure sehr leicht gewinnen. Die Schwefelkohlenstofflösung hinterließ nach dem Abdestilliren und vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels ein farbloses Oel, welches bei Zimmertemperatur durchaus nicht erstarrte, auch nicht bei Berührung mit einem Krystall von gewöhnlicher Bromisobuttersäure. Als dasselbe aber kurze Zeit im Vacuum an einem kühlen Orte gestanden hatte, erstarrte es plötzlich zu einer ganz festen weißen Krystallmasse. Obgleich diese ganz hart und trocken war, wurde sie doch noch stark zwischen Fließpapier abgepreßt und dann analysirt.

I. 0,197 g gaben 0,2213 AgBr.

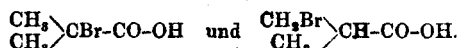
II. 0,2455 g „ 0,2754 „

	Berechnet für $C_4H_7BrO_2$	Gefunden	
		I.	II.
Br	47,90	47,80	47,74.

Die Säure war demnach vollständig rein. In ihren Eigenschaften wich sie aber sehr von der gewöhnlichen Bromiso-

buttersäure ab. Während diese bei  $45^{\circ}$  schmilzt, liegt der Schmelzpunkt der neuen Säure, wie mehrmals wiederholte Bestimmungen mit Präparaten von verschiedener Darstellung übereinstimmend ergaben, schon bei  $22^{\circ}$ . Sie wird deshalb schon bei warmer Zimmertemperatur und augenblicklich bei der Berührung mit der Hand flüssig und die geschmolzene Säure erstarrt nicht, wenn man sie in Berührung mit einem Krystall der gewöhnlichen Bromisobuttersäure bringt. Es kann demnach nicht zweifelhaft sein, daß diese Säure nur isomerisch, aber nicht identisch mit der länger bekannten Bromisobuttersäure ist. Wir bezeichnen sie als  $\beta$ -Bromisobuttersäure und reserviren die Bezeichnung  $\alpha$ - für die bei  $45^{\circ}$  schmelzende Säure.

Von der Isobuttersäure können der Theorie nach nur zwei isomere Monosubstitutionsproducte existiren :



Die erstere Formel wird allgemein und gewifs mit Recht der  $\alpha$ -Bromisobuttersäure ertheilt; denn sie geht leicht in eine Oxysäure über, deren Constitution  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C}(\text{OH}) \text{CO-OH}$  sich aus ihren sonstigen Bildungsweisen mit grofser Sicherheit ergibt. Der  $\beta$ -Bromisobuttersäure mufs dann die zweite der obigen Formeln zukommen.

Auch die früher beschriebene Jodisobuttersäure wird gewifs ebenfalls der  $\beta$ -Reihe angehören, wofür auch der Umstand spricht, daß ihr Schmelzpunkt ( $36^{\circ}$ ) niedriger liegt, als der der  $\alpha$ -Bromisobuttersäure ( $45^{\circ}$ ), während bei analog con-stituirten Substitutionsproducten die Jodverbindung fast ausnahmslos höher schmilzt, als die Bromverbindung.

Es war interessant, auch die der  $\beta$ -Bromisobuttersäure entsprechende Oxysäure kennen zu lernen und sie mit der gewöhnlichen Oxyisobuttersäure zu vergleichen; allein es ge-

lang nicht, dieselbe darzustellen. Als genau nach den Angaben von Markownikoff \*) die  $\beta$ -Bromisobuttersäure mit überschüssigem Barythydrat gekocht wurde, entstand eine große Menge einer mit den Wasserdämpfen flüchtigen Säure, die abdestillirt, ins Calciumsalz übergeführt und daraus wieder abgeschieden, die Eigenschaften der Methacrylsäure besafs. Die saure Flüssigkeit gab beim nachherigen Ausschütteln mit Aether an diesen so gut wie Nichts ab. Nachdem der Versuch zum zweiten Mal mit demselben negativen Erfolg ausgeführt war, wurde bei einem dritten Versuch die Menge der zurückgebildeten Methacrylsäure quantitativ bestimmt.

4,5 g  $\beta$ -Bromisobuttersäure lieferten 2,7 trockenes methacrylsaures Calcium, entsprechend 2,21 Methacrylsäure.

Bei glatter Spaltung hätte die angewandte Menge  $\beta$ -Bromisobuttersäure 2,31 g Methacrylsäure liefern müssen. Eine genauere Uebereinstimmung ist bei derartigen quantitativen Bestimmungen wohl nicht zu erwarten.

Die  $\beta$ -Bromisobuttersäure spaltet sich demnach beim Kochen mit überschüssigem Baryt ohne Bildung von Oxysäure in Bromwasserstoff und Methacrylsäure.

Nach Beobachtungen, die wir früher gemacht haben, bleibt aber auch die Ausbeute an Oxyisobuttersäure aus der  $\alpha$ -Bromisobuttersäure nach dem Verfahren von Markownikoff bedeutend hinter der theoretischen zurück. Zum Vergleich wurde daher ein quantitativer Versuch in genau derselben Weise mit der  $\alpha$ -Bromisobuttersäure ausgeführt.

Es lieferten 5 g trockene gut krystallisirte  $\alpha$ -Bromisobuttersäure 1,2 g methacrylsaures Calcium, entsprechend 0,98 g Methacrylsäure und 1,7 g krystallisirte Oxyisobuttersäure.

Danach hatten sich 38 pC. der angewandten  $\alpha$ -Bromisobuttersäure in Bromwasserstoff und Methacrylsäure gespalten

---

\*) Diese Annalen **153**, 228.



und 54 pC. waren in Oxyisobuttersäure verwandelt. Von 8 pC. der Säure gingen die Zersetzungsproducte verloren, und dieser Verlust ist wohl fast ausschliesslich auf das Conto der Oxyisobuttersäure zu setzen, deren Gewinnung durch Ausschütteln mit Aether nothwendig mit Verlusten verbunden ist.

Es ist wahrscheinlich, dafs das Verhältnifs zwischen Methacrylsäure und Oxyisobuttersäure kein constantes ist, sondern mit der Concentration und der Menge der Barytlösung variirt. Die beiden quantitativen Versuche aber, welche unter annähernd gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, zeigen sehr deutlich die Verschiedenheit im chemischen Verhalten der beiden isomeren Bromisobuttersäuren.

Der Verlust bei dem obigen Versuch mit der  $\alpha$ -Bromisobuttersäure konnte auch daher rühren, dafs ein Theil der Säure die Spaltung in Bromwasserstoff, Kohlensäure und Propylen erlitten hatte, und es war möglich, dafs unter den Bedingungen, welche bei der Zersetzung der Bromhydrotiglin-säure, Bromhydroäthylcrotonsäure u. s. w. inne gehalten wurden, ein gröfserer Theil der Bromisobuttersäure sich in dieser Weise spalten würde. Der Versuch hat diese Annahme nicht bestätigt. Es wurden im Ganzen 100 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäure in drei Versuchen durch kohlen-saures Natrium zersetzt und zwar in der wiederholt beschriebenen Weise im Kolben am Rückfluskühler, dessen oberes Ende mit einem Liebig'schen Kaliapparat verbunden war, der etwas Brom enthielt. Dabei wurde gekühlt und jedesmal bis zum Aufhören der Gasentwicklung (10 bis 20 Stunden) in der Kälte stehen gelassen und dann im Wasserbade erwärmt, um das gelöste Gas auszutreiben. Die Zersetzung war dem Anschein nach vollständig in der Kälte verlaufen, denn beim nachherigen Erwärmen fand keine lebhaftere Gasentwicklung mehr statt. Bei jedem Versuch hinterliefs das vorgelegte Brom beim Behandeln mit Kalilauge ein kleines Oeltröpfchen, aber die ge-

sainnte Menge, welche davon aus den 100 g Bromisobuttersäure erhalten wurde, war so gering, dafs sie nicht einmal zu einer Brombestimmung ausreichte. Der ölige Rückstand stammte indefs nicht, wie man wohl vermuthen könnte, von einer Verunreinigung des angewandten Broms her.

Bei einem Versuch, der mit 40 g Bromisobuttersäure, 400 g Wasser und 27 g kohlenstoffsaurem Natrium ausgeführt wurde, haben wir wieder die Quantität der Zersetzungsproducte bestimmt.

Es wurden erhalten : 2,5 g methacrylsaures Calcium, entsprechend 2,05 Methacrylsäure und 16,8 Oxyisobuttersäure. Danach hatten sich nur 10 pC. der Säure in Methacrylsäure und Bromwasserstoff gespalten und 67 pC. in Oxyisobuttersäure verwandelt.

Es folgt hieraus, dafs dieses Verfahren geeigneter, als das von Markownikoff ist, wenn es sich um die Darstellung der Oxyisobuttersäure handelt.

*Polymerisirung der Methacrylsäure.* — Es ist schon bei der Beschreibung der Eigenschaften der Methacrylsäure \*) erwähnt worden, dafs bei jeder Destillation derselben ein kleiner Theil in eine feste amorphe weifse Substanz übergeht. Diese Umwandlung erleidet die Säure in Berührung mit Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bei der Zersetzung des Calciumsalzes mit mäfsig starker Salzsäure bei Zimmertemperatur scheidet sich die Säure als ein klares, farbloses Oel auf der Oberfläche ab; hebt man dieses nicht gleich ab, sondern läfst es mit der salzsäurehaltigen Flüssigkeit stehen, so scheiden sich in dem Oel schon nach kurzer Zeit weifse Flocken oder Krusten ab und nach und nach erleidet die ganze Oelschicht diese Veränderung \*\*). Aber auch die durch Krystallisation

\*) Diese Annalen 1880, 47.

\*\*\*) Dadurch wird die Darstellung der Methacrylsäure etwas erschwert und man kann sehr bedeutende Verluste haben, wenn man auf diese leichte Veränderlichkeit nicht Rücksicht nimmt.

und Destillation vollständig gereinigte Säure läßt sich nicht aufbewahren. Ein Präparat solcher Säure, welches in einem gut verschlossenen Gefäß seit  $1\frac{1}{2}$  Jahren in der hiesigen Sammlung steht, ist ganz in eine feste durchsichtige amorphe Masse verwandelt. Sehr rasch erfolgt diese Umwandlung der reinen Säure in der Wärme. Erwärmt man sie in einer zugeschmolzenen Röhre langsam im Paraffinbade, so beginnt sie plötzlich bei ungefähr  $130^{\circ}$  sich zu trüben und schon bei dieser Temperatur wird sie in einigen Stunden vollständig fest und undurchsichtig. Die Röhre wurde schliesslich noch kurze Zeit bis auf den Siedepunkt der Säure erhitzt und nach dem Erkalten geöffnet. Es war durchaus kein Druck in der Röhre und auch von einer etwaigen Wasserbildung war Nichts wahrzunehmen. Der Röhreninhalt war eine sehr harte, schneeweiße Masse von porcellanartigem Aussehen, die fest an den Röhrenwänden haftete und erst nach dem Zerschlagen der Röhre mechanisch von dem Glase abgetrennt werden konnte.

In ihren Eigenschaften erinnert die Substanz etwas an Stärke, Gummi und verwandte Körper. Sie ist in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich. In kaltem Wasser quillt sie nach und nach auf und nach Verlauf einiger Tage sieht es aus, als ob sie sich gelöst hätte, die Flüssigkeit ist dann etwas dicklich aber ganz wasserhell und man beobachtet keine feste Theilchen mehr. Eine eigentliche Lösung hat indess doch nicht stattgefunden, denn beim Filtriren durch ein Platintrichterchen bleibt auf diesem eine sehr voluminöse klare durchsichtige Masse zurück. Wird die scheinbare Lösung in Wasser erhitzt, so scheidet sich die Substanz in Form einer weißen undurchsichtigen dehnbaren Masse ab, die noch sehr viel Wasser enthält und im Vacuum neben Schwefelsäure in dem Masse, wie sie das Wasser abgibt, immer durchsichtiger wird und schliesslich in eine feste, spröde, farblose und durchsichtige, dem Schellack ähnliche Masse übergeht. Auch diese enthält

noch Wasser, welches sie nicht im Vacuum, sehr schwer bei 100°, vollständig aber bei 130 bis 140° abgiebt.

Das eben beschriebene Verhalten gegen Wasser haben wir benutzt, um die Substanz von etwas beigemengtem Glaspulver zu befreien, und sie nach längerem Verweilen im Vacuum analysirt.

0,3123 g verloren bei 130 bis 140° bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,044 H<sub>2</sub>O und die zurückgebliebenen 0,2683 g gaben 0,5471 CO<sub>2</sub> und 0,1654 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>4</sub>	55,81	55,61
H <sub>6</sub>	6,07	6,85
O <sub>2</sub>	37,22	—
	100,00.	

Die im Vacuum getrocknete Substanz hatte hiernach noch 14,09 pC. Wasser enthalten.

Die Substanz ist also, wie schon aus ihrer Entstehung geschlossen werden mußte, polymer mit der Methacrylsäure. Ihre Eigenschaften deuten auf ein sehr hohes Moleculargewicht hin. Sie ist sehr beständig, erst bei einer Temperatur die weit über 300° liegt, zersetzt sie sich, ohne vorher zu schmelzen und giebt als Destillat eine kleine Menge eines braunen Oels. Methacrylsäure wird dabei nicht regenerirt.

Sie besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure, in Ammoniak löst sie sich langsam aber vollständig auf und aus dieser Lösung wird sie durch Salzsäure als flockiger, beim Erwärmen sich zu einer klebrigen zähen Masse zusammenballender Niederschlag wieder gefällt. Dieser hält Salzsäure sehr energisch zurück und kann durch Waschen mit Wasser kaum davon befreit werden.

Die schwach ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium weiße Niederschläge, die beim Umrühren mit einem Glasstab sich zu zähen gummiartigen Massen zusammenballen. Diese Salze haben die merkwürdige Eigen-

schaft. beim Erwärmen mit Wasser vollkommen fest und steinhart zu werden und bei nachherigem Erkalten ihre weiche zähe elastische Beschaffenheit wieder anzunehmen. Man kann sie mit heissem Wasser verhältnißmäßig leicht auswaschen. Im Exsiccator geben sie viel Wasser ab, verlieren dabei ihre elastischen Eigenschaften, nehmen ein ganz krystallinisches Aussehen an und lassen sich fein pulvern, aber beim Uebergießen mit Wasser verwandeln sie sich in den früheren Zustand zurück.

Die Analysen dieser Salze von verschiedenen Darstellungen ergaben immer den gleichen Metallgehalt, wenn sie bei irgend einer zwischen 150 und 200° liegenden Temperatur bis zum constanten Gewicht getrocknet waren.

*Baryumsalz.*

	Gewicht der getrockneten Substanz	Getrocknet bei :	Gewicht des $\text{SO}_4\text{Ba}$	Baryumgehalt in Procenten.
I.	0,2744	150 bis 160°	0,1844	39,50
II.	0,2789	180°	0,1875	39,51
III.	0,2353	180°	0,1585	39,56
IV.	0,2191	200°	0,1463	39,26

*Calciumsalz.*

	Gewicht der getrockneten Substanz	Getrocknet bei :	Gewicht des $\text{SO}_4\text{Ca}$	Calciumgehalt in Procenten.
I.	0,2523	200°	0,1572	18,32
II.	0,117	200°	0,0726	18,24
III.	0,2571	200°	0,1582	18,08.

Trotzdem, daß diese Zahlen so gut unter sich übereinstimmen, wie man es nur wünschen kann, läßt sich aus ihnen keine wahrscheinliche Formel berechnen. Sie passen nicht für die einfachen Formeln der methacrylsauren Salze, welche 44,62 pC. Ba und 19,04 pC. Ca verlangen, und der Baryum- und Calciumgehalt stehen nicht im Verhältniß der Atomge-

wichte der Elemente. Danach ist es wahrscheinlich, daß die Salze noch bei 200° Wasser zurückhalten. Ein Baryumsalz  $(C_4H_5O_2)_2Ba + 2H_2O$  verlangt 39,9 pC. Ba, ein Calciumsalz  $(C_4H_5O_2)_2Ca + \frac{1}{2}H_2O$  18,26 pC. Ca. Selbstverständlich ist aber das Moleculargewicht dieser Salze ein viel höheres.

Die in Wasser leicht löslichen Alkalisalze blieben beim freiwilligen Verdunsten ihrer Lösung als amorphe, gummiartige, zähe Massen zurück. In Alkohol sind sie unlöslich.

Eine große Anzahl von Versuchen, durch Spaltung der Substanz in einfachere Verbindungen Aufschluß über ihre Constitution zu erhalten, scheiterten an der außerordentlich großen Beständigkeit derselben gegen chemische Agentien. Kalte, wie heiße concentrirte Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure und ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure sind ohne Einwirkung auf sie. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch und in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kalium fand langsam Einwirkung statt, aber als nach längerer Zeit die Operation unterbrochen wurde, war ein großer Theil der Substanz noch unverändert und ein anderer, wie es scheint, vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt; wenigstens konnten andere Oxydationsproducte nicht aufgefunden werden. Eben so wenig gelang es, die Substanz mit Kalihydrat zu spalten. Beim Eintragen in geschmolzenes Kalihydrat verwandelte sie sich sofort in ihr Kaliumsalz, welches sich in dicken weißen Klumpen abschied und bei fortgesetztem Erhitzen sich langsam unter Gasentwicklung zersetzte. Als nachher die Masse in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert wurde, schied sich ein kleiner Theil der Substanz unverändert wieder ab, der größte Theil war zersetzt, aber aus der angesäuerten Lösung ging bei der Destillation weder eine flüchtige Säure über, noch gab sie beim Ausschütteln mit Aether irgend etwas an diesen ab.

### 3) Ueber die Zersetzung der Substitutionsproducte der niederen Fettsäuren durch Wasser; von George C. Thomson.

Diejenigen Substitutionsproducte der gesättigten Säuren, welche man durch Anlagerung von Wasserstoffsäuren an die ungesättigten Säuren erhält, werden, wie die Versuche zeigen, welche in den früheren Abhandlungen und in den vorstehenden Mittheilungen beschrieben sind, ausnahmslos von Wasser bei 100° leicht zersetzt. Ueber das Verhalten der direct gewonnenen Substitutionsproducte der Fettsäuren gegen Wasser liegen nur wenige unvollständige Beobachtungen vor. Gewöhnlich werden dieselben für leicht zersetzbar in alkalischer Lösung oder beim Behandeln mit Silberoxyd, aber für sehr beständig gegen Wasser gehalten. Letzteres aber konnte nach unseren Beobachtungen nicht wohl der Fall sein, weil es auf das Verhalten gegen Wasser unmöglich von Einfluss sein kann, ob die chlor- oder bromhaltigen Säuren durch Substitution aus den gesättigten Säuren, oder durch Anlagerung der Wasserstoffsäuren an die ungesättigten erhalten worden sind. Es schien deshalb wünschenswerth, das Verhalten der lange bekannten Substitutionsproducte der Essigsäure, Propionsäure und der Buttersäuren gegen Wasser genauer kennen zu lernen.

1) *Chloressigsäure*. — Ueber das Verhalten dieser Säure gegen Wasser liegen schon einige Angaben von Buchanan \*) vor. — Wird eine wässerige Lösung von reiner Chloressigsäure am Rückfluschkühler nur einige Augenblicke gekocht, so enthält sie schon freie Salzsäure, deren Quantität mit der Dauer des Erhitzens zunimmt \*\*). Um den Verlauf der Re-

---

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 340.

\*\*) Ich benutze dies Verhalten seit längerer Zeit als instructiven Vorlesungsversuch bei der Glycolsäure. Reine trockene Chloressigsäure wird in Wasser aufgelöst und dann zunächst gezeigt, dass diese Lösung von Silberlösung durchaus nicht getrübt wird.

action kennen zu lernen, wurde eine gröfsere Anzahl von Versuchsreihen ausgeführt, von denen hier eine genauer beschrieben werden soll.

Die Lösung war eine 10procentige. Von Zeit zu Zeit wurde das Sieden unterbrochen, 1 ccm Flüssigkeit herausgenommen und darin das als Salzsäure vorhandene Chlor mit Silberlösung bestimmt. In der folgenden Tabelle ist das so gefundene Chlor in Procenten des ganzen in der Lösung enthaltenen Chlors ausgedrückt.

<i>Dauer des Kochens :</i>	<i>Ausgetretenes Chlor :</i>
1 Stunde	2,9 pC.
2 $\frac{1}{2}$ Stunden	5,1 "
4 $\frac{1}{2}$ "	11,1 "
6 $\frac{1}{2}$ "	15,1 "
9 $\frac{1}{2}$ "	19,4 "
12 $\frac{1}{2}$ "	26,9 "
22 "	39,0 "
30 "	46,4 "

Nach 30 stündigem Erhitzen war demnach nahezu die Hälfte der Chloressigsäure zersetzt.

Aehnliche Versuchsreihen wurden mit Lösungen von sehr verschiedener Concentration ausgeführt. Dabei zeigte es sich, dafs gröfsere Concentration für die Zersetzung nicht sehr günstig ist, dafs dieselbe im Gegentheil rascher in 5procentiger Lösung verläuft. Bei Anwendung einer solchen, die 40 g Chloressigsäure enthielt, war nach viertägigem Kochen 86 pC. der Säure zersetzt, nach achttägigem Kochen war die Zersetzung eine vollständige. Wird dann die Lösung destillirt, so geht reines, nicht sauer reagirendes Wasser über, während, so lange noch Chloressigsäure vorhanden ist, das Destillat sauer reagirt, weil diese mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Aus der Flüssigkeit, welche nur Glycolsäure und Salzsäure ent-

---

Darauf wird die Lösung einige Zeit am Rückflusskühler gekocht und wieder mit Silberlösung geprüft. Es entsteht jetzt ein dicker Niederschlag von Chlorsilber. E



hält, läßt sich erstere sehr leicht und ohne vorherige Umwandlung in ein Salz rein und krystallisirt abscheiden. Man braucht nur die Flüssigkeit zur Verjagung der Salzsäure auf dem Wasserbade zum Syrup zu verdunsten, diesen wieder mit etwas Wasser zu versetzen, von Neuem zu verdunsten u. s. f. Dabei findet keine Rückbildung von Chloressigsäure statt. Läßt man den Syrup dann kurze Zeit im Exsiccator stehen, so erstarrt er in der Regel zu einem Magma von kleinen weissen Krystallen. Diese sind reine Glycolsäure. Ihr Schmelzpunkt lag bei 76 bis 77°.

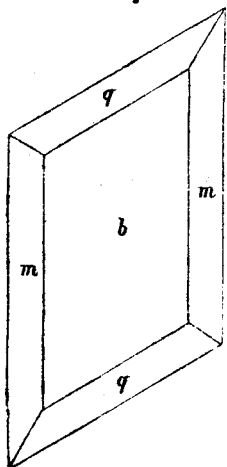
0,4755 g gaben 0,5415 CO<sub>2</sub> und 0,2273 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>2</sub>	31,58	31,05
H <sub>4</sub>	5,26	5,31
O <sub>3</sub>	63,16	—
	<hr/> 100,00.	

Einmal schieden sich aus einer solchen syrupförmigen Flüssigkeit aber große wasserhelle, sehr schön ausgebildete, etwas zerfließliche Krystalle ab.

Herr Prof. Groth hatte die Gefälligkeit, diese krystallographisch zu untersuchen, und uns darüber folgende Mittheilung zu machen ·

Wasserhelle, monokline Krystalle, vollständig vom Habitus der Sodakrystalle.



$$m = \infty P (110), \quad q = P \infty (011),$$

$b = \infty P \infty (010)$ , danach tafelartig, meist fehlen die hinteren Flächen  $q$  und  $m$ .

$$a : b : c = 1,77 : 1 : 1,34, \quad \beta = 65^\circ.$$

Schimmermessungen :

$$m : b = 32^\circ,$$

$$q : b = 39\frac{1}{2}^\circ.$$

$\beta = 65^\circ$  in dem drehbaren Objecttisch gemessen.

Die Auslöschung macht einen sehr spitzen Winkel 5 bis 10° mit der Kante  $m : b$ .

Heintz \*) und Wurtz \*\*) beschreiben eine grofs krystallisirende Diglycolsäure. Wir glaubten anfänglich diese Säure unter Händen zu haben, aber zwischen den von Heintz und Friedel gemessenen Krystallen und den obigen lassen sich keine Beziehungen auffinden. Die Krystalle der Diglycolsäure enthalten 1 Mol. Krystallwasser, sie werden nach Heintz an der Luft milchweifs, verlieren ihr Krystallwasser leicht bei 100° und schmelzen unter 150°. Die obigen Krystalle werden an der Luft feucht, verändern sich im Exsiccator nicht, schmelzen zwischen 70 und 80° und geben bei 100° kein Wasser ab. Die Analyse der im Exsiccator getrockneten und darauf noch einige Zeit auf 100° erwärmten Krystalle ergab Zahlen, welche ziemlich gut für die Formel der Glycolsäure passen.

0,235 g gaben 0,2665 CO<sub>2</sub> und 0,1144 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>2</sub>	31,58	30,92
H <sub>4</sub>	5,26	5,40
O <sub>2</sub>	68,16	—
	<hr/> 100,00.	

Auch das aus der schön krystallisirten Säure bereitete Kupfersalz und Bleisalz besaßen nicht die Eigenschaften der von Heintz genau beschriebenen diglycolsäuren, sondern die der glycolsäuren Salze.

Nach allen diesen Beobachtungen kann es wohl kaum noch zweifelhaft sein, dafs die grofs krystallisirte Säure Glycolsäure war, welche man bisher nur noch nicht in so schön ausgebildeten Krystallen erhalten hat.

Bei der Gewinnung der Glycolsäure auf die oben beschriebene Weise darf die syrupförmige Säure nicht zu lange auf dem Wasserbade erhitzt werden. Sie krystallisirt sonst nicht und scheidet auf Zusatz von Wasser ein weifses Pulver

\*) Pogg. Ann. **109**, 470 und **115**, 282.

\*\*) Ann. chim. phys. [3] **69**, 342.

ab. Die Bildung dieses Körpers aus der Glycolsäure ist bereits von Fahlberg \*) beobachtet, und wir können seine Angaben im Allgemeinen bestätigen; er schmilzt bei 128 bis 130° und ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich. Fahlberg giebt an, dafs der Körper sich in kochendem Wasser unter Bildung von Glycolsäure auflöst. Das mag richtig sein, wenn das Kochen mit Wasser lange fortgesetzt wird, aber wenn man ihn nur in siedendem Wasser auflöst, so scheidet er sich beim Erkalten der filtrirten Lösung unverändert wieder ab. Die Gegenwart dieses Anhydrids verhindert das Krystallisiren der Glycolsäure, fällt man dasselbe aber mit Wasser aus und dampft das Filtrat vorsichtig ein, so erstarrt es im Exsiccator nach wenig Tagen zu einem Krystallbrei.

Wir haben eine grofse Menge von Glycolsäure auf diese Weise dargestellt und glauben, dafs das Verfahren viele Vortheile vor den bisher angewandten Darstellungsmethoden, namentlich vor der aus Alkohol hat. Es mufs allerdings, wenn man eine absolut vollständige Zersetzung der Chloressigsäure erreichen will, lange Zeit gekocht werden, aber damit ist ja keine Mühe verbunden, und andererseits erhält man auch reine Glycolsäure, wenn man nicht so lange kocht, weil die unzer setzt gebliebene Chloressigsäure sich beim nachherigen wiederholten Eindampfen mit Wasser theils noch zersetzt, theils sich verflüchtigt.

Andere Producte als Glycolsäure und Salzsäure entstehen bei dieser Reaction nicht.

2) *α-Brompropionsäure*. — Die Säure wurde dargestellt durch Erhitzen gleicher Molecule Propionsäure und Brom in Röhren auf 120 bis 140° und durch fractionirte Destillation gereinigt. Da sie indefs nicht ganz ohne Zersetzung destillirbar ist, durfte die Destillation nicht zu lange fortgesetzt werden.

---

\*) Journal für praktische Chemie, Neue Folge 7, 335.

Der zwischen 198 und 204° aufgefangene Theil wurde zu den Versuchen verwandt. 64 g wurden mit 1600 ccm Wasser 30 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, dann so lange unter Ersetzung des Wassers abdestillirt, als das Destillat noch sauer reagirte, der Rückstand auf ein kleines Volumen verdampft und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb sehr reine Aethylidenmilchsäure in einer der theoretischen sehr nahe kommenden Menge zurück. Sie wurde in das Zinksalz verwandelt, welches direct rein erhalten wurde. Es besaß alle Eigenschaften des äthylidenmilchsäuren Zinks  $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$ .

- I. 1,0915 g verloren bei 100° 0,1975 H<sub>2</sub>O und gaben 0,500 ZnO.  
 II. 0,4225 g verloren bei 100° 0,0775 H<sub>2</sub>O und gaben 0,1155 ZnO.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
2 (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> )	59,93		
Zn	21,89	22,05	21,93
3 H <sub>2</sub> O	18,18	18,08	18,34
	100,00.		

Die abdestillirte sauer reagirende Flüssigkeit wurde mit kohlen-saurem Calcium neutralisirt und eingedampft, zuletzt im Exsiccator. Sie trocknete dabei zu einer undeutlich krystallinischen Masse ein, die beim Wiederauflösen in Wasser einen gummiartigen Rückstand hinterliefs. Da auch beim Verdunsten dieser zweiten Lösung sich keine guten Krystalle bildeten und die geringe Menge nicht viele Operationen zuliefs, wurde Alles in das Silbersalz übergeführt. Dieses krystallisirte beim Erkalten seiner wässerigen Lösung in kleinen weissen Nadeln.

- I. 0,2056 g gaben 0,1465 CO<sub>2</sub> und 0,0555 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1648 g gaben 0,131 AgCl.  
 III. 0,224 " " 0,1785 "

	Berechnet für C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> Ag	Gefunden		Berechnet für C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> Ag
		I. und II.	III.	
C	19,89	19,43	—	20,11
H	2,76	2,99	—	1,67
O	17,68	—	—	17,88
Ag	59,67	59,74	59,97	60,34
	100,00			100,00.

Die flüchtige Säure war demnach im Wesentlichen Propionsäure und diese war offenbar nicht bei der Reaction entstanden, sondern der angewandten nicht vollständig gereinigten Brompropionsäure noch beigemischt gewesen. Ob neben derselben in dem sauren Destillat noch eine kleine Menge von Acrylsäure enthalten gewesen ist, läßt sich mit Sicherheit nicht sagen. Der gummiartige Rückstand, welcher beim Auflösen des Calciumsalzes blieb, deutet darauf hin; denn dieser mußte erst nach dem Abdestilliren entstanden sein und die Acrylsäure geht bekanntlich leicht in einen solchen Körper über. Auf jeden Fall aber war die Quantität derselben eine äußerst geringe.

Die  $\alpha$ -Brompropionsäure wird demnach beim Kochen mit Wasser leicht und wenn nicht ganz, so doch nahezu vollständig in Aethylidenmilchsäure und Bromwasserstoff zerlegt.

3)  $\beta$ -Jodpropionsäure. — Die Säure wurde auf bekannte Weise aus Glycerinsäure dargestellt und vor dem Versuch vollständig gereinigt.

117 g wurden mit dem 25-fachen Gewicht Wasser am Rückflusskühler gekocht. Da Vorversuche gezeigt hatten, daß die  $\beta$ -Jodpropionsäure ihrer wässerigen Lösung leicht durch Aether entzogen wird, die beim Kochen mit Wasser entstehenden Zersetzungsproducte derselben aber aus der verdünnten Lösung nicht in den Aether übergehen, so konnte dieses benutzt werden, um die zur Beendigung der Reaction erforderliche Zeit festzustellen. Es wurden von Stunde zu Stunde Proben der Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt und das Kochen so lange fortgesetzt, bis beim Verdunsten des Aethers kein Rückstand mehr blieb. So wurde ermittelt, daß zur vollständigen Zersetzung der 117 g Säure nur ein 16stündiges Kochen erforderlich ist. Die Flüssigkeit wurde dann unter Zusatz von etwas rothem Phosphor (um das Uebergehen von etwas freiem Jod zu verhindern) und Ersetzung des Wassers

destillirt, so lange das Destillat noch sauer reagirte. Die rückständige Flüssigkeit wurde nach dem Filtriren mit Kalkmilch neutralisirt, vom überschüssigen Hydroxyd durch Kohlensäure befreit und eingedampft. Die Trennung des Calciumsalzes der gebildeten Säure von dem Jodcalcium durch Krystallisation gelang nicht. Es sollte deshalb das Calciumsalz in das Zinksalz verwandelt werden. Auf Zusatz von Chlorzink zu der Lösung schied sich aber sofort eine große Menge von farblosen Krystallen ab, welche die Eigenschaften und die Zusammensetzung des von Heintz und Wislicenus beschriebenen, so sehr charakteristischen Zinkcalciumdoppelsalzes der Hydracrylsäure besaßen.

0,479 g des bei 100° getrockneten Salzes hinterließen beim Glühen  
0,1435 g = 29,96 pC. ZnO + CaO.

Die Formel  $(C_3H_5O_2)_2Zn + (C_3H_5O_2)_2Ca$  verlangt 29,72 pC.

Das Destillat, welches die gebildete flüchtige Säure enthält, wurde mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, auf ein kleines Volumen eingedampft und dann im Exsiccator weiter verdunsten gelassen. Es blieb ein ziemlich beträchtlicher, un deutlich krystallinischer Rückstand, der beim Wiederauflösen in Wasser eine amorphe gummiartige Masse zurückliefs. Als das Filtrat davon wieder im Exsiccator verdunstet und der Rückstand wieder mit Wasser behandelt wurde, blieb abermals ein solcher Rückstand. Es wurde deswegen die ganze Menge des Salzes wieder mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die Säure nochmals mit Wasser abdestillirt. Als das Destillat jetzt in gleicher Weise wie vorhin behandelt wurde, lieferte es ein reines krystallisirtes leicht lösliches Calciumsalz, welches sich in Wasser klar wieder löste. Das lufttrockene Salz war wasserfrei. Die Analyse ergab Zahlen, welche genau für *acrylsäures Calcium*  $(C_3H_5O_2)_2Ca$  passen.

I. 0,6015 g hinterließen beim Glühen 0,1845 CaO.

II. 0,4055 g gaben 0,3025  $SO_4Ca$ .

	Berechnet für (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ca	Gefunden	
		I.	II.
Ca	21,98	21,90	21,94.

Bei einem besonderen Versuch zur Ermittlung der Menge der gebildeten Acrylsäure wurden aus 50 g  $\beta$ -Jodpropionsäure 2,15 g acrylsaures Calcium erhalten.

Unter den angegebenen Verhältnissen spalten sich demnach 9,5 pC. der  $\beta$ -Jodpropionsäure in Acrylsäure und Jodwasserstoff und 90,5 pC. gehen in Hydracrylsäure über.

4)  $\alpha$ -Brombuttersäure. — Die zu den Versuchen angewandte Brombuttersäure war aus reiner Buttersäure nach Erlenmeyer \*) dargestellt und erst durch einen Strom trockener Kohlensäure von Bromwasserstoff befreit, dann durch Destillation gereinigt worden. Von dem zwischen 215 und 220° übergegangenen Theil wurden 100 g mit 2½ Liter Wasser 35 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann Wasser zugegeben, auf das ursprüngliche Volumen abdestillirt und diese Operation so lange wiederholt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Dann wurde auf ein kleines Volumen verdunstet und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers blieb ein dicker Syrup, aus welchem sich auch bei längerem Stehen im Exsiccator keine Krystalle abschieden. Die nähere Untersuchung ergab, dass darin noch etwas Brom enthalten war. Er wurde deshalb abermals mit Wasser 12 Stunden gekocht, dann die Lösung eingedampft und wieder in den Exsiccator gestellt. Aber auch jetzt blieb nur ein Syrup, der nach längerer Zeit noch keine Krystalle abgeschieden hatte. Es wurde jetzt das Zinksalz dargestellt. Dieses krystallisirte sofort ganz wie Markownikoff das  $\alpha$ -oxybuttersaure Zink beschreibt \*\*), in weissen warzigen Aggregaten. Die Analyse

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 10, 686.

\*\*) Diese Annalen 153, 244.

ergab die von Markownikoff gefundene Formel  $(C_4H_7O_3)_2Zn + 2H_2O$ .

I. 0,2375 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0295  $H_2O$  und gaben 0,0625  $ZnO$ .

II. 0,306 g verloren bei 100° 0,0365  $H_2O$  und gaben 0,0815  $ZnO$ .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Zn	24,04	24,12	24,23
$H_2O$	11,72	12,42	11,92.

Das Destillat, welches die gebildete flüchtige Säure enthielt, wurde, wie bei den früheren Versuchen, mit kohlen-saurem Calcium neutralisirt. Nach dem Verdampfen schied sich ein Salz ab, welches bei der Analyse viel weniger Calcium, als das erwartete crotonsaure Calcium ergab. Das Salz enthielt noch Brom. Es war also anfänglich nicht lange genug gekocht worden und beim Abdestilliren noch unveränderte Brombuttersäure mit den Wasserdämpfen übergegangen. Die ganze Menge des Salzes wurde deshalb mit verdünnter Salzsäure zersetzt, die mit viel Wasser verdünnte Lösung noch längere Zeit gekocht, dann die flüchtige Säure wieder abdestillirt und wieder in Calciumsalz verwandelt. Jetzt schied sich im Exsiccator ein Salz ab, welches genau den Calciumgehalt des crotonsauren Calciums hatte. Das lufttrockene Salz verlor bei 100° nicht an Gewicht.

0,175 g gaben 0,114  $SO_4Ca$ .

	Berechnet für $(C_4H_5O_2)_2Ca$	Gefunden
Ca	19,05	19,16.

Um die freie Säure zu gewinnen, wurde das Salz mit verdünnter Salzsäure zersetzt und da sich Nichts abschied noch etwas Wasser zugefügt und destillirt. Aus den ersten Theilen des Destillats schied sich Nichts ab, nur aus den zuletzt übergehenden Tropfen setzten sich nadelförmige Krystalle vom Aussehen der festen Crotonsäure ab. Auch als ein kleiner Theil des Destillats mit Aether ausgeschüttelt und die ätheri-



sche Lösung auf einer Uhrschale verdunstet wurde, blieben nach längerem Stehen des Rückstandes einige kleine Krystalle zurück. Das ganze Destillat wurde jetzt wieder mit kohlen-saurem Natrium neutralisirt und die fast zur Trockne ver-dunstete Lösung mit der erforderlichen Menge von Salzsäure versetzt. Es schied sich ein Oel ab, welches beim Abkühlen nicht erstarrte, selbst nicht als ein kleiner Krystall von fester Crotonsäure hineingelegt wurde. Es lag die Vermuthung nahe, dafs neben der festen Crotonsäure, die sich bei der Destilla-tion mit Wasser aus den letzten Tropfen abgeschieden hatte, auch die flüssige Isocrotonsäure entstanden war. Da nun nach den Versuchen von Hemilian\*) die Isocrotonsäure bei län-gerem Erhitzen auf  $180^{\circ}$  in die feste Crotonsäure übergeht, wurde die ganze Menge unserer flüssigen Säure in einer zu-geschmolzenen Röhre mehrere Stunden auf  $180^{\circ}$  erhitzt, aber auch dieses war vergeblich; das Oel hatte sich nur etwas gebräunt, erstarrte aber nicht. Es wurde jetzt für sich de-stillirt. Dabei ging ein grofser Theil zwischen  $160$  und  $170^{\circ}$  über, dann stieg das Thermometer bis auf  $190^{\circ}$ . Keines der getrennt aufgefangenen Destillate erstarrte beim Abkühlen. Mit sehr wenig Wasser waren sie sämtlich mischbar, auf Zusatz von etwas mehr Wasser schied sich eine Oelschicht ab, die aber wieder verschwand, wenn noch mehr Wasser zugesetzt wurde. Auch durch abermalige Destillation mit Wasser und Ausschütteln mit Aether konnte keine krystalli-sirende Säure erhalten werden. Als aber das wässrige De-stillat wieder mit kohlen-saurem Calcium neutralisirt und ver-dunstet wurde, schied sich wieder ein Salz ab, welches genau den Calciumgehalt des crotonsäuren Calciums besafs und wasser-frei war.

0,309 g gaben 0,199  $\text{SO}_4\text{Ca}$ , entsprechend 18,94 pC. Ca.

---

\*) Diese Annalen 174, 328.

Die Formel  $(C_4H_5O_2)_2Ca$  verlangt 19,05 pC. Ca.

Augenscheinlich war also Crotonsäure gebildet, aber die Krystallisation derselben wurde durch eine andere, niedriger siedende Säure verhindert. Ob diese eine isomere Säure oder vielleicht etwas Buttersäure war, liefs sich mit Sicherheit nicht entscheiden.

5) *Bromisobuttersäure*. — Zu den Versuchen wurde ganz reine und trockene, bei 45 bis 46° schmelzende Bromisobuttersäure verwandt und das Kochen mit dem 25fachen Gewicht Wasser 27 Stunden fortgesetzt. Die Zersetzung war eine vollständige. Die weitere Verarbeitung geschah genau so, wie bei dem vorigen Versuch. Aus dem Rückstand, von welchem die gebildete flüchtige Säure abdestillirt war, wurde mit Aether die gebildete Oxyisobuttersäure ausgezogen. Dieselbe krystallisirte im Exsiccator nach kurzem Stehen in langen Nadeln, schmolz bei 80,5 bis 81,5° und war direct rein. Sie wurde analysirt, dann auch noch ihr sehr charakteristisches Zinksalz dargestellt und für dieses die Formel  $(C_4H_7O_2)_2Zn + 2H_2O$  bestätigt gefunden.

Das Calciumsalz, welches aus der abdestillirten flüchtigen Säure bereitet und durch Verdunsten schliesslich im Exsiccator abgeschieden war, hinterliefs beim Uebergiefsen mit Wasser wieder eine zähe gummiartige Masse, welche in siedendem Wasser steinhart wurde, ohne sich zu lösen und beim nachherigen Erkalten wieder weich wie Kautschuck wurde. Das sind die merkwürdigen Eigenschaften des oben (S. 73) beschriebenen Calciumsalzes der polymerisirten Methacrylsäure, mit welchem diese Masse unzweifelhaft identisch war. Da sich aus der abfiltrirten wässerigen Lösung abermals etwas von diesem amorphen Körper abzuscheiden begann, wurde das ganze Calciumsalz mit Salzsäure wieder zersetzt und die Säure nochmals mit Wasser abdestillirt. Jetzt gab sie ein prachtvoll

krystallisirendes Calciumsalz, welches durchaus die Eigenschaften des methacrylsauren Salzes besaß.

- I. 0,1625 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° nicht an Gewicht und gaben 0,1035  $\text{SO}_4\text{Ca}$ .  
 II. 0,145 g gaben 0,0925  $\text{SO}_4\text{Ca}$ .  
 III. 0,1574 „ „ 0,0876 „

	Berechnet für $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ca}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
Ca	19,05	18,73	18,76	18,75.

Trotz des ein wenig zu niedrig gefundenen Calciumgehaltes war das Salz rein, wenigstens schied Salzsäure daraus eine Oelschicht ab, die beim Abkühlen sofort vollständig zu den für die Methacrylsäure so charakteristischen langen Nadeln erstarrte. Diese schmolzen in Berührung mit der Hand und bei Zimmertemperatur wieder, hatten den Geruch der Methacrylsäure und polymerisirten sich beim längeren Stehen.

Bei einem besonderen Versuch wurden aus 65 g Bromisobuttersäure 3,25 g reines methacrylsaures Calcium erhalten. Danach hatten sich nahezu 8 pC. der gebromten Säure in Methacrylsäure und Bromwasserstoff zerlegt.

Alle untersuchten Substitutionsproducte der Fettsäuren werden demnach durch Kochen mit Wasser zersetzt und zwar wenn das Erhitzen lange genug fortgesetzt wird, vollständig. Dabei entstehen immer in weitaus überwiegender Menge bei der Chlor-essigsäure und wahrscheinlich auch bei der  $\alpha$ -Brompropionsäure sogar ausschließlich, die Oxysäuren, und die Leichtigkeit, mit welcher sich diese aus dem Reactionsproduct in sofort reinem Zustande isoliren lassen, läßt diese Zersetzung mit Wasser als das in vielen Fällen geeignetste Verfahren zur Darstellung der Säuren der Milchsäurereihe erscheinen.

#### 4) Theoretische Bemerkungen zu den vorstehenden Untersuchungen; von Rudolph Fittig.

Die vergleichende Untersuchung der Additionsproducte der drei isomeren Säuren mit sechs Kohlenstoffatomen hat

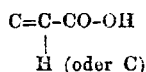
ergeben, daß dieselben nach ihrem chemischen Verhalten als Typen für drei verschiedene Classen von Verbindungen anzusehen sind. Betrachten wir einstweilen nur die einfach-gebromten Säuren, so haben wir

1) solche, welche beim Neutralisiren mit kohlensaurem Natrium schon bei 0° fast vollständig in ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Bromnatrium und Kohlensäure zerfallen. Daneben werden sehr kleine Mengen der ungesättigten Säure regenerirt und Spuren der entsprechenden Oxysäure gebildet. Die gleiche Reaction findet beim Kochen mit Wasser statt mit dem Unterschiede jedoch, daß die beiden Nebenreactionen in etwas umfangreicherem Maße stattfinden. Hierher gehören, aufser der Bromhydroäthylcrotonsäure, die Bromhydrotiglinsäure, Bromhydrozimmtsäure und die Bromwasserstoffadditionsproducte der von Perkin entdeckten Homologen der Zimmtsäure;

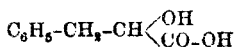
2) solche, welche in alkalischer Lösung und beim Kochen mit Wasser ohne gleichzeitige Bildung von Kohlenwasserstoff sich zum Theil in Bromwasserstoff und die ungesättigte Säure spalten, zum Theil aber in die entsprechende Oxysäure übergehen. In den allermeisten Fällen verlaufen beide Reactionen neben einander, zuweilen aber ist die eine derselben so vorherrschend, daß sie fast zu der allein stattfindenden wird. Für die Spaltung in Bromwasserstoff und die ungesättigte Säure ist dieses z. B. bei der  $\beta$ -Bromisobuttersäure, für die Umwandlung in Oxysäure bei den Substitutionsproducten der niederen Fettsäuren, bei der Bromhydratropasäure u. s. w. der Fall. Auf das quantitative Verhältniß, in welchem die beiden Reactionen neben einander verlaufen, scheinen aber, wie die mitgetheilten Versuche über die  $\alpha$ -Bromisobuttersäure zeigen, die Versuchsbedingungen von großem Einfluß zu sein;

3) solche, welche das Halogenatom mit so großer Leichtigkeit gegen Hydroxyl resp. Sauerstoff austauschen, daß sie bei Gegenwart von Wasser überhaupt nicht existenzfähig sind. Diese lassen sich deshalb mit wässerigen Wasserstoffsäuren aus den ungesättigten Säuren überhaupt nicht darstellen, sondern man erhält an ihrer Stelle direct und ausschließlich die Oxyssäuren, oder wenn diese unter den gegebenen Verhältnissen nicht beständig sind, die Lactone derselben.

Ueber die erste Classe von Verbindungen habe ich in der zweiten Abhandlung meine Ansichten ausführlich entwickelt. Daß die merkwürdige Abspaltung von Kohlensäure ihren Grund in der chemischen Constitution der Verbindungen haben muß, ist wohl unzweifelhaft, und dafür, daß eine bestimmte Stellung des Bromatoms zu der Carboxylgruppe erforderlich ist, wenn diese Reaction stattfinden soll, liefern, wie ich glaube, die im Vorstehenden beschriebenen Versuche neue Belege. Von allen bis jetzt untersuchten ungesättigten Säuren sind es nur diejenigen, welche die Gruppe

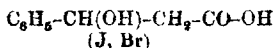


enthalten, deren Additionsproducte eine solche Spaltung erleiden. Da nun eine Reihe von Thatsachen dafür sprechen, daß der Phenylmilchsäure von Glaser, wie bisher allgemein angenommen, die Constitution

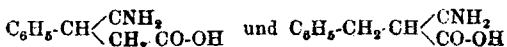


zukommt, da ferner in der Brom- und Jodhydrozimmtsäure die Halogenatome unzweifelhaft an derselben Stelle sich befinden, wie das Hydroxyl in der Phenylmilchsäure, so schloß ich weiter, daß zum Zustandekommen der Reaction erforderlich sei, daß das Halogenatom und die Carboxylgruppe an demselben Kohlenstoffatom sitzen. Hiergegen hat nun vor

einigen Wochen Erlenmeyer \*) die Ansicht ausgesprochen, daß die Phenylmilchsäure und demnach auch die Brom- und Jodhydrozimmtsäure nicht, wie Glaser angenommen habe, sondern nach den Formeln



constituirt seien. Ich gebe Erlenmeyer gern zu, daß meine nur auf der Constitution der Phenylmilchsäure basirenden Schlußfolgerungen nicht den wünschenswerthen Grad von Sicherheit besitzen, aber ich bin trotzdem nicht im Stande, den von ihm vorgebrachten Gegengründen ein besonderes Gewicht beizulegen. Wenn die Annahme von Glaser richtig wäre, meint Erlenmeyer, so dürfte die von Posen dargestellte Amidohydrozimmtsäure sich mit Salzsäure nicht in Salmiak und Zimmtsäure zerlegen. Mir ist dieser Einwurf durchaus unverständlich, ich vermag den Grund nicht einzusehen, weshalb von den beiden isomeren Körpern



sich nur der erste, aber nicht der zweite in Zimmtsäure und Ammoniak spalten soll, denn daß das  $\alpha$ -Alanin nach Heintz von concentrirter Salzsäure nicht zersetzt wird, kann doch wohl hier nicht als beweisend angesehen werden, zumal da das Verhalten des  $\beta$ -Alanins bei gleicher Behandlung, so viel ich weiß, nicht bekannt ist und Heintz gefunden hat, daß das  $\alpha$ -Alanin mit Barythydrat bei 180° in der That Ammoniak abspaltet.

Erlenmeyer führt als weiteren Beleg an, daß das Bromwasserstoffadditionsproduct der Paracumarsäure nach seinen und Lipp's Versuchen kein Tyrosin giebt. Ich kann darin eben so wenig irgend einen Beweis erblicken, übrigens

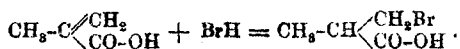
---

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12**, 1607.

will ich bemerken, daß Erlenmeyer, wenn die angegebenen Versuche wirklich scharf ausgeführt sind, glücklicher war, als wir. Herr Posen hat auf die mannigfaltigste Weise versucht, ein Brom- oder Jodwasserstoffadditionsproduct der Paracumarsäure zu gewinnen, aber es ist ihm dieß durchaus nicht gelungen. Anstatt derselben bildete sich regelmäsig in Folge von Wasseraustritt aus der Paracumarsäure eine amorphe, in Wasser unlösliche Säure von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{14}O_5$ , welche vielleicht der Dilactylsäure entspricht. Nach den vielen vergeblichen Versuchen bin ich begierig, die Bedingungen kennen zu lernen, unter welchen die Paracumarsäure sich mit Bromwasserstoff glatt vereinigt.

Endlich kann ich auch die Beweise aus den substituirtten Styrolen für stichhaltig nicht ansehen, weil ich zu der Ueberzeugung gelangt bin, daß diese Verbindungen nicht hinreichend genau bekannt sind und weil namentlich nicht untersucht ist, ob die isomeren Verbindungen nicht unter gewissen Verhältnissen in einander übergehen; hatte doch bis zu meinen letzten Untersuchungen kein Chemiker das beständige Bromstyrol jemals in nur annähernd reinem Zustande unter Händen gehabt. Auf jeden Fall wiegt die Bildung von Zimmtsäure aus  $\alpha$ -Bromstyrol (Swarts) vor der Hand die Bildung des  $\alpha$ -Chlorstyrols aus Acetophenon, auf welche sich Erlenmeyer stützt, noch auf.

Wie die Anlagerung der Wasserstoffsäuren erfolgt, ist nur bei der Acrylsäure und den Crotonsäuren bekannt. Die Methacrylsäure giebt  $\beta$ -Bromisobuttersäure



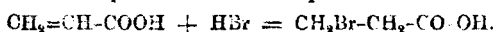
Der Methacrylsäure aber entspricht vollkommen die Atropasäure, und dadurch wird es sehr wahrscheinlich, daß die Anlagerung auch bei ihr in der von mir (diese Annalen 195, 168) angenommenen Weise



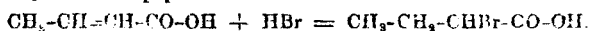
stattfindet.

Die Bromhydratropasäure aber erleidet die Spaltung in Kohlenwasserstoff durchaus nicht, sie geht mit kohlensaurem Natrium in der Kälte ganz glatt in Atroliactinsäure über \*). In der Dibromhydratropasäure, welche so leicht Kohlensäure abspaltet, müssen dann das zweite Bromatom und die Carboxylgruppe an dem gleichen Kohlenstoffatom sitzen.

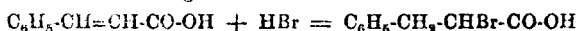
Die Acrylsäure giebt bekanntlich mit Wasserstoffsäuren die  $\beta$ -Substitutionsproducte der Propionsäure



Das würde zu Gunsten der Annahme von Erlenmeyer sprechen, aber die feste Crotonsäure liefert nach Hemi-  
lian \*\*) als Hauptproducte  $\alpha$ -Brom- und  $\alpha$ -Jodbuttersäure

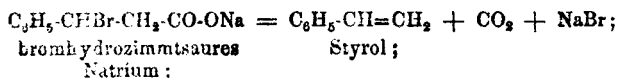


Zu der festen Crotonsäure aber steht die Zimmtsäure in der nämlichen Beziehung, wie die Atropasäure zur Methacrylsäure, und danach wird es wieder wahrscheinlich, dafs die Reaction nach der von mir angenommenen Weise



stattfindet.

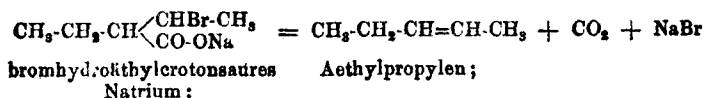
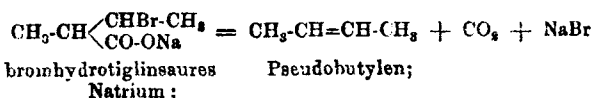
Einen nicht verkennbaren Vorzug aber hat die Ansicht von Erlenmeyer, wenn sie sich bestätigen sollte. Sie erklärt nämlich die Bildung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in einfacherer Weise und ohne dafs man eine Verschiebung von Wasserstoffatomen anzunehmen braucht. Man hat dann



\*) Ich werde in der nächsten Zeit auf diese Reaction und das Verhalten der Dibromhydratropasäure noch zurückkommen.

\*\*) Diese Annalen 184, 322.





und dieser Umstand spricht, wie mir scheint, außerordentlich mehr zu Gunsten von Erlenmeyer's Ansicht, als alle von ihm angeführten Gründe zusammen. Auch die Beobachtungen über die Oxysäure, welche aus der Bromhydroäthylcrotonsäure entsteht (s. S. 34), machen es vielleicht wahrscheinlich, daß das Bromatom nicht an der Stelle der Hydroxylgruppe in der Diäthoxalsäure steht.

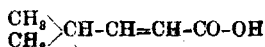
Die Frage nach der Constitution der gebromten Säuren, welche diese Spaltung erleiden, muß hiernach einstweilen noch als eine offene angesehen werden. Ich habe sie übrigens niemals als eine bereits abgeschlossene angesehen, sondern bin seit lange damit beschäftigt Thatsachen aufzufinden, welche sie in zuverlässigerer Weise entscheiden, als es im Augenblick möglich ist.

Was die Hydrosorbinsäure anbetrifft, so sind wir durch die Ueberführung derselben in normale Capronsäure und das Studium ihrer Additionsproducte der Erkennung ihrer Constitution wesentlich näher gerückt. Von den beiden Formeln

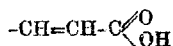


welche beide gleich gut den Uebergang in normale Capronsäure und die Spaltung in normale Buttersäure und Essigsäure erklären, gewinnt die erstere außerordentlich an Wahrscheinlichkeit, denn wenn die Hydrosorbinsäure nach der zweiten Formel constituirt wäre und also die Kette  $\text{CH=CH-CO-OH}$  enthielte, so hätte aller Analogie nach die Monobromcapronsäure oder jedenfalls die Dibromcapronsäure sich in alkalischer Lösung unter Abspaltung von Kohlensäure zersetzen sollen.

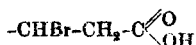
Etwas schwieriger zu verstehen ist das eigenthümliche Verhalten der Brenzterebinsäure. Dafs diese Säure nach der Formel



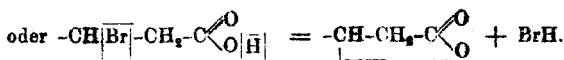
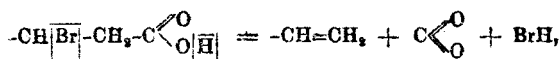
constituirt ist, kann wohl nicht zweifelhaft sein, denn sie spaltet sich mit Kalihydrat in Isobuttersäure und Essigsäure und geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Isocapronsäure über. Sie enthält also auch die Gruppe  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{OH}$  und ihre Additionsproducte sollten die Spaltung in Kohlenwasserstoff und Kohlensäure erleiden, aber anstatt derselben tritt die eigenthümliche Lactonbildung ein. Im Wesentlichen sind diese beiden Reactionen einander sehr ähnlich. Beide beruhen augenscheinlich darauf, dafs das Bromatom mit dem Wasserstoffatom der Carboxylgruppe austritt. Dadurch wird die eine Affinität des Sauerstoffatoms im Carboxyl frei und diese sättigt sich nun entweder durch nochmalige Verbindung mit dem Kohlenstoffatom des Carboxyls, dann mufs dieses als Kohlensäure sich abspalten, oder ihre Sättigung geschieht durch Vereinigung mit dem Kohlenstoffatom, welches vorher das Brom enthielt, dann entsteht das Lacton. Nehmen wir von den beiden überhaupt nur möglichen Fällen beispielsweise an, die Gruppe



sei durch die Anlagerung von Bromwasserstoff in



verwandelt und jetzt spalte sich Bromwasserstoff in der angegebenen Weise ab, so kann entstehen :



Ob die eine oder die andere Reaction eintritt, hängt vielleicht von der Stellung des Bromatoms zu der Carboxylgruppe ab; es ist möglich, dafs in dem einen Fall das Brom mit demselben Kohlenstoffatom wie die Carboxylgruppe und in dem anderen mit dem benachbarten verbunden sein mufs, aber ich glaube, dafs bei der Lactonbildung aufser der Stellung noch Verhältnisse in Betracht kommen, über welche wir bis jetzt so gut wie Nichts wissen und über welche uns unsere heutigen Constitutionsformeln vielleicht niemals werden Aufschluß geben können. Es ist jedenfalls in hohem Grade merkwürdig, dafs die Neigung zur Lactonbildung von der Terebinsäure in die Brenzterebinsäure mit übergeht, obgleich beim Erhitzen der ersteren Säure gerade die das Lacton charakterisirende

Gruppe  $\begin{array}{c} -C=O \\ | \\ -O \end{array}$  abgespalten wird. Es ist ferner gewifs wahr-

scheinlich, dafs die Lactonbildung in den beiden grofsen Gruppen der organischen Chemie durch dieselbe Ursache bedingt ist. In der aromatischen Gruppe hält man nur vielfach die Sache für vollständig aufgeklärt, indem man glaubt, die Ursache der Lactonbildung sei nur die Orthostellung; allein das Cumarin ist, wie Perkin \*) gezeigt hat, nicht das Lacton der Orthocumarsäure, sondern einer isomeren Säure, deren Salze von Williamson dargestellt sind, die aber selbst nicht isolirt werden kann, weil sie beim Freiwerden sofort in Cumarin und Wasser zerfällt. Es ist aber Perkin gelungen, das beständige Methylderivat der eigentlichen Cumarinsäure darzustellen und dieses ist ganz verschieden von der Methyl-orthocumarsäure, geht aber beim Erhitzen in letztere über. Die Orthocumarsäure hat gar keine Neigung zur Lactonbildung mehr, sie spaltet bei 200° noch kein Wasser ab. Genau

\*) J. chim. soc. 1877, 1, 417.

dieselben merkwürdigen Verhältnisse finden wir beim Santonin. Dieses ist das Lacton der Santoninsäure, welche isolirt werden kann, aber äußerst leicht in Santonin und Wasser zerfällt. Bei längerem Kochen mit Barythydrat aber geht die Santoninsäure in die isomere Santonsäure über, welche sehr beständig ist und in jeder Beziehung der Orthocumarsäure entspricht. — Die Isomerieverhältnisse, welche uns hier entgegen treten, sind uns noch vollkommen unverständlich. Vielleicht wird das Studium der einfacheren Lactone, mit dem wir beschäftigt sind, uns auch darüber etwas mehr Klarheit verschaffen.

Schließlich möchte ich noch bemerken, dafs die Zurechtweisungen und Belehrungen, welche Herr V. v. Richter mir vor Kurzem ertheilt hat \*), sich der Erwiederung von meiner Seite entziehen, theils weil der Ton, in dem sie gehalten sind, in keinem Verhältnifs zu den bisherigen recht bescheidenen wissenschaftlichen Leistungen des Herrn v. Richter steht, theils aber auch, weil der Inhalt eine so lückenhafte Kenntnifs des Verfassers auf dem Gebiete der organischen Chemie documentirt \*\*), dafs die vielen Mißverständnisse meiner Arbeiten leicht zu begreifen sind.

---

\*) Journal für prakt. Chemie, N. F. 20, 173.

\*\*) Von den vielen Belegen, die sich dafür aus der citirten Abhandlung zusammenstellen lassen, genügt es hier nur einen anzuführen: „Für die Bindung der beiden Carboxylgruppen (in der Maleinsäure) an ein Kohlenstoffatom spricht ebenfalls das Maleinsäureanhydrid.“ (S.176.) Wenn Herr v. Richter in irgend einem Lehrbuch der organischen Chemie nachsehen möchte, wie die Carboxylgruppen bei denjenigen zweibasischen Säuren, welche Anhydride geben, gebunden sind und wie sich diejenigen Säuren, bei denen die beiden Carboxyle mit einem Kohlenstoffatom verbunden sind, beim Erhitzen verhalten, dann wird er wahrscheinlich ohne mein Zuthun zu der entgegengesetzten Ansicht kommen. In ähnlicher Weise dürften seine anderen Einwürfe sich erledigen.