

experimentelle Beweis geliefert für die grosse Neigung des Orthophosphates, basisches Salz zu bilden; aber es wäre ein Fehlgriff, die Synthese im Sinne Wibel's verallgemeinern zu wollen.

Wir werden daher über „den ganz verfehlten Versuch, eine neue Anschauung zur Geltung zu bringen“ erst dann zu rechten haben, wenn mir eine einzige unrichtige Angabe nachgewiesen ist.

Bern, im April 1874.

166. C. Hell und E. Lauber: Ueber eine einfache Bildungsweise der Crotonsäure.

(Eingegangen am 11. April.)

Die verschiedenen Discussionen, zu welchen in der letzten Zeit die Constitution der bei 72^o schmelzenden festen Crotonsäure Veranlassung gegeben hat, dürfen, wie es scheint, nach den neuesten Untersuchungen in gewissem Sinne als erledigt angesehen werden.

Die von Kekulé¹⁾ beobachtete und von Claus²⁾ trotz früherer anderer Angabe³⁾ bestätigte Spaltung in Essigsäure, welche die Crotonsäure unter dem Einflusse des schmelzenden Kalis erleidet, die Beobachtung, welche Kekulé⁴⁾ bei der Oxydation derselben mit Salpetersäure oder Chromsäure gemacht hat, der von Kekulé und Rönne⁵⁾ gelieferte Nachweis, dass bei der Ueberführung des Allyljodürs in sein Cyanür eine Wasserstoff-Atomverschiebung eintritt, sodass statt des erwarteten Cyanürs $\text{CH}_2::\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$ ein anderes von der Zusammensetzung $\text{CH}_3-\text{CH}::\text{CH}-\text{CN}$ gebildet wird, ferner die in der jüngsten Zeit von Hemilian⁶⁾ aufgefundene Thatsache, dass bei der Addition von Bromwasserstoff zu der festen Crotonsäure α - und β -Brombuttersäure gebildet wird: sind ebensoviele Beweise dafür, dass von den beiden früher ziemlich gleich berechtigten Formeln der Crotonsäure:

$\text{CH}_2::\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ u. $\text{CH}_3-\text{CH}::\text{CH}-\text{COOH}$
 nur noch die letztere, von Kekulé aus Anlass ihrer Bildung aus einem Condensationsprodukt des Aldehyds aufgestellte zulässig ist, und sicherlich werden heutzutage die meisten Chemiker, welche früher anderer Ansicht waren, diese, wie es kürzlich von Tollens⁷⁾ geschehen, zu Gunsten der Kekulé'schen Anschauung geändert haben.

¹⁾ Diese Berichte III, 607.

²⁾ Diese Berichte V, 614.

³⁾ Diese Berichte III, 181.

⁴⁾ Diese Berichte V, 59.

⁵⁾ Diese Berichte VI, 386.

⁶⁾ Diese Berichte VII, 297.

⁷⁾ Diese Berichte VI, 518.

Ogleich nun aus den oben angeführten Gründen die relative Constitution der festen Crotonsäure als festgestellt betrachtet werden darf, so hielten wir es dennoch für nicht uninteressant, auch noch auf anderem Wege die Synthese derselben zu versuchen und einen Beweisgrund mehr für die Richtigkeit ihrer Formel den schon bekannten hinzuzufügen.

Bei unseren Versuchen gingen wir von der durch directe Einwirkung von Brom auf Normalbuttersäure erhaltenen α -Monobrombuttersäure aus, indem wir auf dieselbe die ganz allgemein auf Halogen-substitutionsprodukte anwendbare Reaction, durch Einwirkung von alkoholischem Kali Halogenwasserstoff zu eliminiren und dadurch mehrfache Kohlenstoffverkettung herbeizuführen, anwandten. Wirkte das alkoholische Kali auf die α -Monobrombuttersäure in dem ange-deuteten Sinne ein, woran nach dem Vorgange von Erlenmeyer und Schneider, die in ähnlicher Weise aus α -Jodpropionsäure Acryl-säure erhalten hatten, kaum mehr zu zweifeln war, so musste eine Crotonsäure gebildet werden, welche mit der aus Allylcyanür u. s. w. erhaltenen identisch war. Der Versuch hat in der That diese Voraussetzungen vollständig bestätigt.

Wird reiner Monobrombuttersäureäthylester vom Siedepunkt 170 bis 172° ¹⁾ langsam in eine noch warme Lösung von frisch geschmol-

¹⁾ In der jüngsten Zeit hat Hr. Tupoleff in Ann. Chem. Pharm. 171, 248 eine Abhandlung über den Monobrombuttersäureäthylester veröffentlicht, worin er den Siedepunkt desselben bei 174° liegend angiebt, also zwei Grade höher, als ich früher, diese Berichte VI, 29, angegeben habe. Die Wichtigkeit, welche Hr. Tupoleff dieser Differenz beizulegen scheint, veranlasst mich, an dieser Stelle einige Bemerkungen über die Genauigkeitsgrenzen von Siedepunktsbestimmungen zu machen. Was die Ausführung derselben anbelangt, so schliesse ich mich den von Zincke (Ann. Chem. Pharm. 161, 95) ausgesprochenen Ansichten vollständig an. Auch ich glaube, dass nur dann verlässliche und vergleichbare Resultate erzielt werden, wenn der ganze Quecksilberfaden von dem Dampfe der siedenden Flüssigkeit gleichmässig umspült ist. Sehr häufig jedoch, vielleicht immer, wenn man es mit leicht zersetzbaren hochsiedenden Substanzen zu thun hat, ist man selbst bei Anwendung eines Zincke'schen Thermometers nicht in der Lage, die Siedepunktsbestimmung in der vorgeschlagenen Weise auszuführen. Die gewöhnliche Methode, den Siedepunkt zu bestimmen, birgt aber so viele Fehlerquellen in sich, dass Differenzen von 1, 2, ja selbst 3° in den Angaben verschiedener Beobachter eigentlich selbstverständlich sind. In erster Linie kommt hierbei das Thermometer in Betracht. Es ist mir persönlich vorgekommen, dass 2 Thermometer, welche zu gleicher Zeit von einem der geschicktesten Glasbläser bezogen waren, zwar in Bezug auf ihre Fundamentalpunkte vollständig mit einander übereinstimmten, bei einer Temperatur von 170—180° dagegen Differenzen von 1.5—2° erkennen liessen. Der Grund liegt hier offenbar in der Beschaffenheit des Thermometers. Selbst angenommen, dass die Capillarröhre überall die gleiche Weite besitzt, so ist es doch einleuchtend, dass ein Thermometer mit kurzer Scala und daher dickem Quecksilberfaden stets eine höhere Temperatur angeben wird, als ein solches mit langer Scala und dünnem Quecksilberfaden, vorausgesetzt natürlich, dass beide Thermometer sich nicht vollständig im Dampfe befinden. Es ist ferner gewiss nicht gleichgültig, ob der Nullpunkt des einen Thermometers sehr nahe an der angeblasenen Kugel liegt, oder ob er von derselben 20, 30, ja oft 40° minus entfernt ist. Drittens kommt

zenem Kalihydrat in absolutem Alkohol eingetröpfelt, so erhitzt sich die Flüssigkeit zum wallenden Sieden, indem zugleich eine reichliche Abscheidung von Bromkalium erfolgt. Damit ist die Reaction beendet, ein weiteres Erhitzen hat keine Abscheidung von Bromkalium mehr zur Folge, kann vielmehr im Gegentheil die Ausbeute an Crotonsäure vermindern, welche ja bekanntlich durch alkalische Flüssigkeiten in Essigsäure gespalten wird. In die noch stark basisch reagirende Flüssigkeit wurde nun so lange Kohlensäure eingeleitet, als noch eine Bildung von Kaliumcarbonat zu bemerken war und die Flüssigkeit nur noch eine schwach alkalische Reaction zeigte. Der in Alkohol lösliche Theil wurde nun durch Absaugen und Waschen mit Weingeist von dem ausgeschiedenen Bromkalium und kohlenurem Kali getrennt, der Alkohol durch Destillation entfernt, der Salzurückstand mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die flüchtigen Säuren abdestillirt. Das saure Destillat, mit Sodalösung neutralisirt, wurde auf

hier noch in Betracht, wie weit das Thermometer bei der Siedepunktbestimmung in den Dampf der siedenden Flüssigkeit hineinragt; je nachdem man nur die Kugel oder auch noch einen mehr oder minder grossen Theil der Quecksilbersäule von dem Dampf unspülen lässt, werden wieder verschiedene Resultate erhalten. Diese 3 Umstände, welche nur zu häufig nicht genug beachtet werden, reichen vollständig hin, um Siedepunktdifferenzen von 2—3^o zu erklären.

Durch die Correction von Kopp würden allerdings diese verschiedenen Fehlerquellen ausgeglichen werden, wenn man im Stande wäre, die zur Correction nöthigen Werthe genau anzugeben. Dies ist nun aber bei der üblichen Bestimmung des Siedepunkts im Kölbchen mit seitlich angeblasener Röhre nicht der Fall. Einmal ist es ganz falsch, anzunehmen, dass der ganze innerhalb des Kölbchens befindliche Quecksilberfaden die Temperatur der siedenden Flüssigkeit besitzt. Es ist dies nur streng richtig bis an den Punkt, bei welchem sich die seitliche Abzugsröhre der Dämpfe befindet. Von diesem Punkt an bis an den Kork, in welchem das Thermometer steckt, ist der Quecksilberfaden ungleichmässig erhitzt; ferner ist das gewöhnliche Verfahren, die mittlere Temperatur der über das Kölbchen herausragenden Quecksilbersäule durch Anbringung eines 2. Thermometers in der Mitte dieser Säule zu bestimmen, auch nicht streng richtig. Die Erwärmung der Thermometerröhre und dieses 2. Thermometers wird ja nur durch die strahlende Wärme von unten herauf veranlasst, innerhalb des Korks und dicht über demselben wird deshalb, weil die Wärmestrahlen nicht hingelangen können, die Erwärmung der Thermometerröhre offenbar eine geringere sein und nicht eine höhere, wie man gewöhnlich anzunehmen pflegt. Die mittlere Temperatur des Quecksilberfadens wird daher nicht richtig und zwar stets etwas zu niedrig angegeben werden.

Schliesslich möchte ich noch als weiteren Grund der beobachteten Differenz, welche zwischen meinen und Hrn. Tupoleff's Angaben besteht, auch noch den anführen, dass Hr. Tupoleff vielleicht bei höherem Barometerstand seine Bestimmungen ausgeführt hat.

Diese etwas ausführlichen Erörterungen habe ich für nöthig gehalten, theils um wiederholt auf die Mangelhaftigkeit unserer Siedepunktbestimmungen hinzuweisen, theils auch um mich vor dem Vorwurf sicher zu stellen, als hätte ich weniger genau beobachtet, als Hr. Tupoleff. Ich habe seither zu verschiedenen Malen Gelegenheit gehabt, den Siedepunkt des Monobrombuttersäureäthylesters zu bestimmen und stets die früher von mir angegebenen Zahlen für richtig befunden. Diese gelten aber natürlich nur für mein Thermometer und schliessen die von Hrn. Tupoleff gemachten Angaben, welche er unter anderen Verhältnissen und mit anderem Thermometer gefunden hat, nicht aus.

C. H.

dem Wasserbade eingeengt, auf's Neue mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und schliesslich mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand wurde hierauf der Destillation unterworfen und der bei 175—185° übergehende Antheil (die Hauptmasse der Destillation) wiederholt fractionirt destillirt. Derselbe ging dabei zum grössten Theil zwischen 180 und 182° über und erstarrte im Destillationsrohr und der Vorlage zu einem aus glänzenden Blättchen bestehenden Krystallbrei. Die Krystalle, zwischen Papier gepresst, zweimal aus Wasser umkrystallisirt, wobei sie in feinen, verfilzten Nadeln erhalten wurden, und über Schwefelsäure getrocknet, ergaben genau den Schmelzpunkt von 72° und lieferten auch bei der Analyse Zahlen, welche mit der Zusammensetzung der Crotonsäure sehr gut übereinstimmten. In Betreff des Schmelzpunktes der Crotonsäure können wir eine Bemerkung nicht unterlassen. Wurde nämlich die rohe oder auch die 2 mal aus Wasser umkrystallisirte Säure bloss durch Pressen zwischen Papier getrocknet, so wurde der Schmelzpunkt derselben constant bei 60° gefunden, obgleich das Pressen so lange fortgesetzt wurde, bis sie keine Spur von Feuchtigkeit mehr an das Papier abgab. Ob hier durch blosses mechanisches Zurückhalten von Wasser oder durch eine eigenthümliche, in trockener Luft zersetzbare Hydratbildung der Schmelzpunkt so heruntergedrückt wird, wagen wir nicht zu entscheiden.

Zur weiteren Identificirung unserer Crotonsäure mit der aus Cyanallyl erhaltenen haben wir noch das Bleisalz durch Erwärmen der wässrigen Lösung der freien Säure mit Bleicarbonat dargestellt. Dasselbe bildete beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung schöne, glänzende Krystallblättchen, beim freiwilligen Verdunsten dagegen strahlenförmig vereinigte Nadeln, welche bei der Analyse 54.6 pCt. statt 54.9 pCt. Blei ergaben. Nach Claus krystallisirt das Bleisalz der festen Crotonsäure in glänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln.

Diese Uebereinstimmung, welche unsere Angaben der Eigenschaften sowohl der freien Säure, als auch ihres Bleisalzes mit denen anderer Forscher zeigen, dünkt uns hinreichend zu sein, um die Identität der Crotonsäure aus α -Brombuttersäure mit der aus Allylcyanür, Crotonaldehyd und β -Oxybuttersäure erhaltenen zur Gewissheit zu erheben und damit einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Kekulé'schen Formel der Crotonsäure geliefert zu haben. Nimmt man die Zusammensetzung der durch directe Bromirung der Buttersäure erhaltenen α -Brombuttersäure gleich $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$ an, woran bei unseren jetzigen Kenntnissen über diese Verbindung kaum zu zweifeln ist, so kann durch Bromwasserstoffabspaltung unter dem Einflusse des alkoholischen Kalis nur entweder die Verbindung $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{COOH}$ oder $\text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \cdot \text{COOH}$

oder $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \text{---} \text{COOH}$ gebildet werden. Von diesen drei

möglichen Formeln kommt die letztere, weil freie Kohlenstoffaffinitäten enthaltend, vor der Hand kaum in Betracht; die zweite würde zu wenig den Eigenschaften der Crotonsäure entsprechen; die leichte Additionsfähigkeit derselben Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Brom und Chlor u. s. w. gegenüber, liesse sich nicht gut erklären. Es bleibt also nur die erste als einzige mit der Bildungsweise und den Eigenschaften der Crotonsäure vereinbare Formel bestehen.

Ausser Crotonsäure bildet sich bei der Reaction des alkoholischen Kalis auf α -Brombuttersäure in geringerer Menge eine nicht erstarrende, bei etwa 212—220° siedende, ölige Flüssigkeit, welche α -Aethoxybuttersäure $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{matrix}$ zu sein scheint, deren Untersuchung wir aber wegen zu geringen Materials noch nicht genau ausführen konnten.

Wir beabsichtigen, die Wirkung des alkoholischen Kalis auch auf die α -Bromisobuttersäure und auf gebromte Valeriansäuren auszu dehnen, und hoffen im erstern Falle zur Synthese der Methacrylsäure von Frankland und Duppa, im letzteren Falle zu einer Angeliksäure zu gelangen.

Stuttgart, 1. chem. Laborat. d. Polytechnikums.

167. E. v. Gorup-Besanez: Ueber Ostruthin, einen neuen krystallisirbaren Pflanzenbestandtheil.

(Eingegangen am 13. April.)

In der Absicht, das Peucedanin einem näheren Studium zu unterwerfen und auf Grund der bisherigen Angaben seine Identität mit Wackenroder's Imperatorin voraussetzend, versuchte ich, aus der Meisterwurzel (von einer sehr zuverlässigen Quelle, Hrn. Hofapotheker Fuchs in Kempten, bezogen) Peucedanin in grösserer Menge darzustellen, erhielt aber statt dessen einen Körper, welcher in Zusammensetzung und Eigenschaften von dem Peucedanin Erdmann's und Bothe's so sehr abweicht, dass von Identität beider nicht die Rede sein kann. So lange übrigens der Grundsatz gilt, dass Identität gleiche Eigenschaften voraussetzt, kann derselbe auch nicht das Imperatorin Osann's und Wackenroder's sein, wie sich aus der Vergleichung der Eigenschaften beider ergeben wird. Ich schlage daher bis auf Weiteres für den neuen Körper den Namen Ostruthin vor.

Ich gewann das Ostruthin aus der Meisterwurzel mittelst eines Verfahrens, welches mit dem von Schlatter und Bothe bei der