

den Krystallisationen scheint noch ein zweites Chlorid sich zu befinden; ich habe dieses aber noch nicht rein darstellen können.

α -Nitronaphtol mit PCl_5 . Aus Nitroacetnaphtalid dargestelltes α -Nitronaphtol wurde mit Phosphorpentachlorid behandelt. Die Reaction beginnt schon in der Kälte, aber wie es scheint unter Bildung eines Phosphats. Bei Erhitzung mit einem Ueberschuss des Pentachlorids trat heftige Einwirkung ein unter Verkohlung des Retorteninhaltes. Nach Extrahiren der Kohlen mit Alkohol und Destillation des Auszuges, konnte aus dem Destillat mit Wasser eine kleine Menge eines Körpers gefällt werden, der aus Alkohol in den hübschen Nadeln des β Dichlornaphtalins ausschoss und den Schmelzpunkt 67° besass. Das β -Dichlornaphtalin und das α -Nitronaphtol wie auch das Nitrochlornaphtalin von 85° sind daher ganz entsprechende und ähnlich zusammengesetzte Verbindungen. Weil Liebermann aus α -Nitronaphtol Naphtochinon dargestellt hat, so gehört auch das Naphtochinon zu der Serie des β -Dichlornaphtalins.

Aus oben beschriebenen Synthesen scheint hervorzugehen, dass wahrscheinlich alle Nitroverbindungen des Naphtalins durch Phosphorpentachlorid in die entsprechenden Chloride übergeführt werden können. Weil es nach anderen Untersuchungen möglich ist nicht nur die Hydroxylderivate, sondern auch die Sulfonsäuren durch dasselbe Reagens in Chlorverbindungen umzuwandeln, so scheint das Phosphorpentachlorid für Ortbestimmungen bei den Naphtalinderivaten ein sehr anwendbares Reagens zu sein. Wahrscheinlich lässt es sich auch bei den Nitroverbindungen verschiedener anderer Kohlenwasserstoffe anwenden. Bei einem mit dem gewöhnlichen Dinitrobenzol angestellten Versuche konnte ich jedoch kein stickstoffreies Produkt isoliren.

Upsala, im Juli 1876.

318. Rudolph Fittig: Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.

(Eingegangen am 26. Juli.)

I. Beiträge zur Kenntniss der sogenannten ungesättigten Verbindungen.

1. Ueber die Umwandlung des Citraconsäure-Anhydrids in Xeronsäure-Anhydrid. In einer früheren Mittheilung (diese Ber. IX. 116) habe ich unter dem Namen Xeronsäure-Anhydrid ein bei der Darstellung von Citraconsäure-Anhydrid auftretendes Nebenprodukt beschrieben, welches mit Basen Salze einer zweibasischen Säure $\text{C}_8 \text{H}_{12} \text{O}_4$ liefert, aus denen durch stärkere Säuren aber nicht die Säure selbst, sondern ihr Anhydrid abgeschieden wird. Meine

Vermuthung, dass das Xeronsäure-Anhydrid ein Zersetzungsprodukt des Citraconsäure-Anhydrids sei, ist seitdem durch fortgesetzte Versuche vollständig bestätigt worden. Das Citraconsäure-Anhydrid lässt sich unter gewöhnlichem Luftdruck nicht ohne Zersetzung destilliren. Bei der Destillation steigt das Thermometer (Quecksilber ganz im Dampf) rasch auf 213° und bleibt ziemlich lange bei $213\text{--}214^{\circ}$ constant, aber dabei findet fortwährende Entwicklung von Kohlensäure statt, der Inhalt des Destillationsgefässes färbt sich dunkler und dunkler, dann steigt das Thermometer, es destillirt ein braunes Oel über und bei 300° bleibt eine reichliche Menge einer kohligen Masse zurück. Diese Erscheinungen rühren nicht von einer Verunreinigung des Citraconsäure-Anhydrids her, denn das ganz reine, zwischen 213 und 214° aufgefangene Anhydrid zeigt bei abermaliger Destillation durchaus das nämliche Verhalten. Wird bei dieser Operation der zwischen 220 und 270° übergehende Theil gesondert aufgefangen und mit Wasser längere Zeit geschüttelt, um das noch vorhandene Citraconsäure-Anhydrid aufzulösen, so bleibt ziemlich viel Oel ungelöst, und unterwirft man dieses der Destillation mit Wasser, so geht mit den Wasserdämpfen Xeronsäure-Anhydrid über.

Wird reines, bei $213\text{--}214^{\circ}$ aufgefangenes Citraconsäure-Anhydrid am Rückflusskühler zum gelinden Sieden erhitzt, so treten schon nach wenigen Minuten reichliche Mengen von Kohlensäure aus dem Kühler aus, das Anhydrid färbt sich dunkler und dunkler, und lässt man es nach etwa zweistündigem Erwärmen erkalten, so ist es in eine braune, äusserst dickflüssige, kaum noch bewegliche Masse verwandelt. Diese liefert bei der Destillation zuerst (zwischen 213 und 220°) eine kleine Menge (etwa $\frac{1}{3}$ des angewandten Anhydrids) von Citraconsäure-Anhydrid, dann (zwischen $220\text{--}270^{\circ}$) ein braunes, in Wasser grösstentheils unlösliches Oel und hinterlässt bei 280° eine reichliche Menge eines schwarzen, theerartigen Rückstandes. Aus dem zwischen 220 und 270° aufgefangenen Oel liess sich durch Destillation mit Wasser, Auflösen des Destillats in Ammoniak und Kochen mit Chlorcalcium eine ziemliche Menge von xeronsaurem Calcium darstellen.

Um die Temperatur festzustellen, bei welcher die Zersetzung des Citraconsäure-Anhydrids beginnt, wurde reines Anhydrid am Rückflusskühler in einem Paraffinbade successive höher erhitzt. Während einstündigen Erwärmens auf 150° fand noch keine Gasentwicklung statt, aber schon bei 160° begann eine regelmässige, wengleich langsame Entwicklung von Kohlensäure, die stundenlang fort dauerte und nach 7stündigem Erwärmen, wobei ganz zuletzt die Temperatur auf 190° gesteigert wurde, war das ganze Anhydrid wie bei den frühern Versuchen in eine dunkelbraune, nach dem Erkalten nicht mehr bewegliche Masse verwandelt.

Die Quantität von Xeronsäure-Anhydrid, welche auf diese Weise erhalten wird, ist im Verhältniss zu der des angewandten Citraconsäure-Anhydrids immer eine geringe, denn die grösste Menge des letzteren geht in die erwähnten theerartigen Massen über. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, eine gute Darstellungsmethode für grössere Mengen von Xeronsäure-Anhydrid aufzufinden; Versuche, die Citraconsäure durch Kochen ihrer conc. wässrigen Lösung oder durch Kochen mit überschüssiger conc. Kalilauge zu zersetzen, waren erfolglos. Aus diesem Grunde ist das Studium des interessanten neuen Anhydrids noch nicht wesentlich vorgeschritten.

2. Einwirkung von rauchender Brom- und Jodwasserstoffsäure auf ungesättigte Säuren. (Fortsetzung der Mittheilung S. 119 dieser Berichte).

Fumarsäure und Maleïnsäure (nach Versuchen von Herrn Ludwig Dorn ¹⁾). In der früheren Mittheilung ist angegeben worden, dass die Maleïnsäure und das Maleïnsäure-Anhydrid sich in rauchender Bromwasserstoffsäure auflösen, und dass sich aus dieser Lösung nach wenigen Augenblicken Fumarsäure abscheidet. Das abgeschiedene Produkt war durch Asbest abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und dann aus warmem Wasser umkrystallisirt worden, und hatte sich als vollständig reine Fumarsäure erwiesen. Als bei späteren Versuchen aber das abgeschiedene Produkt nach dem Abfiltriren, ohne vorheriges Waschen mit Wasser, direct neben Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet wurde, enthielt es reichliche Mengen von Brom, und durch Behandeln mit kaltem Wasser liess sich ziemlich viel Monobrombernsteinsäure daraus ausziehen, während reine Fumarsäure zurückblieb. ²⁾ Bei freiwilligem Verdunsten der wässrigen Lösung schied sich anfänglich noch etwas Fumarsäure ab, dann gut ausgebildete, farblose, compacte Krystalle (dem Anschein nach stumpfe Quadratoctaëder) von reiner, bei 159° schmelzender Brombernsteinsäure. Auf das qualitative Verhältniss, in welchem bei dieser Reaction die Fumarsäure und Brombernsteinsäure auftreten, ist die Menge der Bromwasserstoffsäure merkwürdiger Weise ohne Einfluss. Bei drei Versuchen, wo auf je ein Gramm Maleïnsäure-Anhydrid 3, 9 und 18^{cc} rauchender Bromwasserstoffsäure angewandt wurden, enthielten die abfiltrirten, neben Schwefelsäure und Kalihydrat getrockneten und dann noch auf 60—70° bis zum constanten Gewicht erwärmten Produkte 26.95, 27.10 und 26.67 pCt. Brom. Bei einem andern Versuche, bei dem Maleïnsäure anstatt ihres Anhydrids benutzt und auf 1 Gramm 4^{cc} Bromwasserstoffsäure angewandt wurden, enthielt

¹⁾ Diese Versuche wurden noch im Tübinger Laboratorium unter meiner Leitung ausgeführt.

²⁾ Die in Wasser sehr leicht lösliche Monobrombernsteinsäure ist in rauchen der Bromwasserstoffsäure fast vollständig unlöslich.

das Produkt 27.01 pCt. Brom. Danach treten Fumarsäure und Monobrombernsteinsäure immer in nahezu gleichem Molekularverhältniss auf, die Hälfte der Maleinsäure wird in Fumarsäure, die andere Hälfte in Brombernsteinsäure verwandelt. Für ein solches Gemenge berechnet sich der Bromgehalt zu 25.6 pCt. Die constante Zusammensetzung des Produkts lässt fast vermuthen, dass dasselbe ein chemisches Individuum und kein Gemenge sei, allein dagegen spricht die bei jedem einzelnen Versuche von Neuem festgestellte Thatsache, dass beim Behandeln mit kaltem Wasser die Brombernsteinsäure sofort und vollständig gelöst wird und reine Fumarsäure zurückbleibt.

Auf die Fumarsäure wirkt rauchende Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Die nach mehreren Tagen abfiltrirte und neben Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknete Masse ist bromfrei. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 100° in Röhren dagegen geht die Fumarsäure rasch in Brombernsteinsäure, und wenn ein genügender Ueberschuss von Bromwasserstoffsäure vorhanden ist (auf 1 Grm. Fumarsäure etwa 4° Bromwasserstoffsäure) vollständig darin über. Die so entstehende Brombernsteinsäure ist identisch mit der aus Maleinsäure. Es ist dies unzweifelhaft die beste Darstellungsmethode der Monobrombernsteinsäure. Die Angabe von Kekulé (Ann. 130, 21), dass die Aepfelsäure beim Erhitzen mit einer grösseren Menge rauchender Bromwasserstoffsäure schon bei 100° vollständig in Fumarsäure übergeht, ist hiernach nicht recht verständlich, sie wird es nur, wenn entweder keine rauchende Säure angewandt oder das Erhitzen in offenen Gefässen vorgenommen wurde, denn wie uns directe Versuche gezeigt haben, spaltet sich die Brombernsteinsäure leicht wieder in Fumarsäure und Bromwasserstoff. Diese Spaltung erfolgt nahezu vollständig, wenn reine Brombernsteinsäure mit schwächerer, nicht mehr rauchender Bromwasserstoffsäure in Röhren mehrere Tage im Wasserbade erwärmt wird. Noch leichter erfolgt sie mit Wasser allein. Wird eine kaltbereitete, mässig concentrirte Lösung von reiner Brombernsteinsäure am Rückflusskühler in gelindem Sieden gehalten, so beginnt sie nach etwa einer Stunde sich zu trüben, bei fortgesetztem Kochen scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag ab, der, wenn man ihn nach ungefähr zweistündigem Erhitzen erkalten lässt, noch beträchtlich an Quantität zunimmt. Der Niederschlag ist reine Fumarsäure und die Lösung enthält nur noch sehr geringe Mengen von unzersetzter Brombernsteinsäure.

Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure (nach Versuchen von HH. Al. Landolt und Fittig). Von diesen Säuren verbinden sich nur die Itaconsäure und die Citraconsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoffsäure, während die Mesaconsäure sich fast genau so, wie die Fumarsäure verhält, bei gewöhnlicher Temperatur vollständig unangegriffen bleibt (nach sechstägigem

Stehen mit rauchender Bromwasserstoffsäure war die abfiltrirte und neben Kalihydrat und Schwefelsäure getrocknete Säure vollständig bromfrei) und bei längerem Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100 oder 140° dieselbe Säure wie die Citraconsäure bei gewöhnlicher Temperatur liefert. Eine Mesabrombrenzweinsäure existirt nicht.

Am leichtesten ist die Citrabrombrenzweinsäure zu erhalten. Citraconsäure oder Citraconsäure-Anhydrid lösen sich in rauchender Bromwasserstoffsäure leicht zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Stehen in gut verschlossenen Gefässen nach einigen Tagen anfängt, kleine, harte Krystalle abzuscheiden, die dann rasch an Quantität zunehmen. Arbeitet man bei niedriger Temperatur, so besteht die Abscheidung aus reiner Brombrenzweinsäure und ist vollständig frei von Mesaconsäure. Man muss die Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur durch Abdrücken und längeres Verweilen neben Kalihydrat und Schwefelsäure von anhängender Bromwasserstoffsäure befreien, dann sind sie durchaus nicht so unbeständig, wie man nach den Angaben von Swarts über die gechlorte Säure vermuthen sollte. Sie lassen sich aus Wasser, selbst aus siedendem, ohne Veränderung umkrystallisiren. Man erhält so grosse, durchsichtige, flächenreiche Krystalle des monoklinen Systems ¹⁾, die bei 100° keine Gewichtsabnahme zeigen, bei 148° schmelzen und sich dann unter Gasentwicklung zersetzen. Bei mehrstündigem Kochen mit Wasser zersetzt sich die Säure in Methacrylsäure, Kohlensäure und Bromwasserstoffsäure. Dieselbe Zersetzung findet momentan statt, wenn man sie in überschüssigem kohleusauren Natrium auflöst und diese Lösung bis zum beginnenden Sieden erhitzt. In beiden Fällen bildet sich als Nebenprodukt eine sehr kleine Menge von Mesaconsäure. Für die Methacrylsäure ergiebt sich hieraus eine Darstellungsmethode, die nichts zu wünschen übrig lässt, nach der man sie ohne Mühe in beliebiger Quantität bereiten kann.

Die Itaconsäure verhält sich etwas anders gegen rauchende Bromwasserstoffsäure als die Citraconsäure. Sie löst sich nicht darin auf, aber wenn man sie fein gepulvert damit unter zeitweiligem Umschütteln in Berührung lässt, ist sie nach einigen Tagen in harte Krystalle des Additionsproduktes umgewandelt. Die Reaction ist eine vollständige, denn das abfiltrirte, nur neben Kalihydrat und Schwefelsäure getrocknete Produkt hat den richtigen Bromgehalt. Aus Wasser krystallisirt die gebromte Säure in glänzenden Krystallen, die auch dem monoklinen System angehören, deren Form aber sonst keine Beziehungen zu der der Citrabrombrenzweinsäure zeigt. Sie ist in Wasser schwerer löslich und schmilzt bei 137°. Durch längeres Kochen mit

¹⁾ Hr. Arzruni hat die Güte gehabt, diese und die isomere Itaverbindung krystallographisch zu untersuchen. Wir werden darüber in der ausführlichen Mittheilung berichten.

Wasser und durch einmaliges Aufkochen ihrer Lösung in kohlensaurem Natrium wird sie, wie die Citrasäure zersetzt, aber dabei entsteht keine Spur einer mit den Wasserdämpfen flüchtigen Säure, sondern wie Swarts richtig angiebt, eine in Wasser sehr leicht lösliche feste Säure. Gleichzeitig wird aber, wie es scheint, eine gewisse Menge von Itaconsäure regenerirt. Wir sind mit dem genauen Studium der verschiedenen Zersetzungsprodukte noch beschäftigt.

Wie man sieht, findet das Verhältniss, in welchem die Fumarsäure und Maleinsäure zu einander stehen, sich bei den Abkömmlingen der Citronensäure wieder, aber nicht die Itaconsäure, sondern die Mesaconsäure ist die der Fumarsäure entsprechende Säure. Wir werden auf diese Beziehungen später ausführlich zu sprechen kommen.

Crotonsäure und Isocrotonsäure (nach Versuchen von Hrn. Alb. Alberti). Beide Säuren lösen sich in rauchender Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure augenblicklich auf, und aus der Lösung scheiden sich nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 0° die Substitutionsprodukte der Buttersäure ab. Die Crotonsäure liefert mit Jodwasserstoffsäure unter diesen Verhältnissen, wie bei den Versuchen von Hemilian (Ann. 174, 322), gleichzeitig zwei isomere Verbindungen, eine feste, schön krystallisirte, bei 110° schmelzende Jodbuttersäure, neben einer bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrenden; mit Bromwasserstoff entsteht ein flüssig bleibendes Produkt, welches danach aber wahrscheinlich auch aus zwei Isomeren besteht. Die flüssige Isocrotonsäure dagegen scheint einheitliche Produkte, eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Jodbuttersäure und eine ebensolche Brombuttersäure zu geben. Die Einwirkung von Basen auf die aus der Crotonsäure entstehenden Additionsprodukte ist von Hemilian studirt worden. Er erhielt dabei zwei isomere Oxybuttersäuren. Die Reaction verläuft aber schwerlich quantitativ in dieser Weise, wenigstens wird das aus fester Crotonsäure mit Bromwasserstoff erhaltene Produkt schon durch Kochen mit Wasser unter Rückbildung von viel Crotonsäure zersetzt. Das aus Isocrotonsäure erhaltene Additionsprodukt lieferte, als es in der von Hemilian angegebenen Weise behandelt wurde, ein sehr schön krystallisirtes Zinksalz, welches sich bei der Untersuchung als crotonsaures Zink ($C^4 H^5 O^2$) $^2 Zn + 2 H^2 O$ erwies. Salzsäure schied daraus feste Crotonsäure ab. Von einer Oxybuttersäure war keine nachweisbare Spur entstanden. Die Isocrotonsäure wird also durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Bromwasserstoffsäure in die feste Crotonsäure verwandelt. Die interessante, von Hemilian beobachtete Umwandlung der Isocrotonsäure in Crotonsäure durch Erhitzen fand Hr. Alberti bestätigt, jedoch gelang es ihm selbst durch sehr lange fortgesetztes Erhitzen nicht, eine vollständige Umwandlung zu erzielen. Die Masse war nach dem Erkalten scheinbar ganz fest, ent-

hielt aber immer noch ansehnliche Quantitäten der flüssigen Säure. Die zu den Versuchen verwandte Isocrotonsäure war, um jede Beimengung von Crotonsäure zu verhindern, nicht destillirt worden.

Sowohl die aus der Crotonsäure wie die aus der Isocrotonsäure erhaltenen Additionsprodukte gehen bei der Einwirkung von Natriumamalgam leicht und vollständig in normale Buttersäure über, welche durch das charakteristische Verhalten der Calciumsalze und durch die Analyse der Silbersalze als solche erkannt wurde. Dagegen waren die Crotonsäure sowohl wie die Isocrotonsäure nach mehrtägiger Behandlung mit Natriumamalgam auf dem Wasserbade ganz unverändert geblieben.

Die sehr wahrscheinliche, aber von Sarnow bezweifelte Identität der Chlorcrotonsäure aus Trichlorbuttersäure mit der aus Acetylessigäther ist von Hrn. Alberti mit Sicherheit nachgewiesen worden.

Zimmtsäure (nach Versuchen von Hrn. F. Binder). Auch diese Säure vereinigt sich schon bei niederer Temperatur mit Brom- und Jodwasserstoff. Sie löst sich in den rauchenden Säuren nicht vollständig klar auf, oder richtiger noch bevor die vollständige Lösung stattgefunden, scheidet sich das gebildete Additionsprodukt ab. Nach mehrtägigem Stehen unter zeitweiligem Schütteln ist die Umwandlung eine vollständige. Die entstandenen Säuren sind, so lange sie feucht sind, sehr empfindlich gegen die Wärme, und werden durch Kochen mit Wasser sehr rasch unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure zersetzt. Man erhält sie rein durch Umkrystallisiren des neben Schwefelsäure und Kalihydrat getrockneten Produktes aus wasserfreiem Schwefelkohlenstoff. Die Bromhydrozimmtsäure bildet farblose, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 138° schmelzen und sich gleich nachher unter Gasentwicklung zersetzen; im Schwefelkohlenstoff ist sie sehr schwer löslich. Die Jodhydrozimmtsäure gleicht äusserlich sehr der gebromten Säure, ist aber in Schwefelkohlenstoff leichter löslich und schmilzt schon bei $119-120^{\circ}$ unter Schwärzung.

3. Ueber die Säuren im Römisch-Kamillenöl. Vor einiger Zeit hat Demarçay (Compt. rend. 80, 1400) angegeben, dass die Angelicasäure mit Brom dasselbe Additionsprodukt, wie die Methylcrotonsäure gebe, und dass durch Destillation dieses Dibromids die Angelicasäure sich in die isomere Methylcrotonsäure umwandeln lasse. Es lag mir daran, diese vom theoretischen Gesichtspunkte aus höchst auffällige Umlagerung und überhaupt das Verhalten der Angelicasäure und ihrer Isomeren etwas genauer zu studiren, und ich veranlasste deshalb Hrn. Kopp, eine etwas grössere Menge von Angelicasäure darzustellen. Dabei haben wir gleich eine Beobachtung gemacht, die auf die von Demarçay angegebene molekulare Umwandlung ein eigenthümliches Licht wirft. Die Angelicasäure soll nach den früheren Beobachtungen bei 45° schmelzen und bei 191° sieden. Eine

Säure mit diesen Eigenschaften existirt nicht. Als Herr Kopp das aus dem Römisch-Kamillenöl erhaltene Säuregemenge der fractionirten Destillation unterwarf und in Fractionen von drei zu drei Graden auffing, zeigte sich schon nach wenigen Destillationen die auffällige Erscheinung, dass die zwischen 181—184° und zwischen 184 und 187° aufgefangenen Portionen bei gewöhnlicher Temperatur reichliche Mengen von zum Theil prachtvoll ausgebildeten Krystallen abschieden, während die folgende Fraction 187—190° vollkommen flüssig blieb, die Fractionen von 190—200° aber wieder reichlich Krystalle abschieden. Die Krystalle wurden herausgenommen und getrennt gelassen. Bei jeder neuen Destillation wiederholte sich die obige Erscheinung, immer blieb die Fraction 187—190° flüssig, während die niedriger wie die höher siedenden Fractionen Krystalle abschieden. Bei näherer Untersuchung erwiesen sich die aus den Fractionen 181 bis 184° und 184—187° abgeschiedenen Krystalle als identisch, aber zugleich als durchaus verschieden von den aus den Fractionen über 190° erhaltenen. Die ersteren schmolzen nach dem Abpressen zwischen Papier bei 45—45^o.5 und siedeten ganz constant bei 185° (Quecksilber ganz im Dampf), die anderen schmolzen ebenso momentan zwischen 64^o.5 und 65° und siedeten ganz constant bei 198^o.5. Die Analyse ergab für beide Säuren die gleiche Zusammensetzung $C^5 H^6 O^2$. Bedenkt man, dass bei unseren Siedepunktsbestimmungen die ganze Quecksilbersäule im Dampf war, der Siedepunkt also beträchtlich höher als bei den früheren Bestimmungen gefunden werden muss, so sieht man leicht, dass als Eigenschaften der Angelicasäure der Schmelzpunkt der einen Säure und der Siedepunkt der andern Säure angegeben ist. Die beiden Säuren sind im Römisch-Kamillenöl in annähernd gleicher Menge enthalten. Für die bei 45—45^o.5 schmelzende Säure behalten wir den Namen Angelicasäure bei. Die zweite Säure scheint identisch mit der Tiglinsäure von Geuther (Schmelzpt. 61—64°, Siedep. 201°) und vielleicht auch mit Frankland und Duppa's Methylcrotonsäure (Schmelzpt. 62°) zu sein, jedenfalls ist es die nämliche Säure, in welche Demarçay die Angelicasäure umgewandelt zu haben glaubt, von der er den Schmelzpunkt bei 61—62° und den Siedepunkt bei 194—196° fand. Ob sie mit der Methylcrotonsäure, deren Siedepunkt bis jetzt unbekannt ist, identisch ist, wird die weitere Untersuchung des Hrn. Kopp ergeben, der die beiden Säuren genau zu studiren beabsichtigt.

Ausser diesen beiden Säuren ist in grösserer Menge im Römisch-Kamillenöl noch eine bei ungefähr 160° siedende Säure enthalten, von der ich vermuthe, dass sie identisch mit der Methacrylsäure ist. Hr. Kopp hat dieselbe noch nicht rein erhalten, aber die bei dieser Temperatur übergehende Fraction trübt sich bei jeder abermaligen Destillation und scheidet eine kleine Menge eines amorphen Produktes

ab, und genau so verhält sich, wie ich früher mitgetheilt habe, die bei $160^{0.5}$ siedende Methacrylsäure.

Das zu diesen Versuchen benutzte Römisch-Kamillenöl war aus der bekannten Fabrik von Schimmel & Co. in Leipzig bezogen, ich möchte aber bemerken, dass ich auch aus einem lange aufbewahrten Oel aus anderer Quelle erhebliche Mengen der bei $64^{0.5}$ schmelzenden Säure erhielt. Alle Angaben über das Verhalten und die Abkömmlinge der Angelicasäure bedürfen jetzt der Revision, denn es ist klar, dass die Säure, mit der die seitherigen Versuche ausgeführt sind, bald die eine, bald die andere, in den meisten Fällen aber wohl ein Gemenge beider war.

Die weitere Untersuchung des Römisch-Kamillenöls wird sich auch auf die bei der Verseifung entstehenden Alkohole erstrecken. Nach Demarçay (Compt. rend. 77, 360) sollen die Säuren nur mit Butyl- und Amylalkohol zu Aethern verbunden sein. Meine bisherigen Beobachtungen lassen das sehr zweifelhaft erscheinen.

II. Ueber eine sehr einfache Darstellungsweise der Glycolsäure.

Die durch Anlagerung der Wasserstoffsäuren an die ungesättigten Säuren entstehenden Säuren werden durch siedendes Wasser sämmtlich mit grosser Leichtigkeit zersetzt. Dabei sind zwei Reactionen zu unterscheiden, entweder:

1) es spaltet sich wieder Bromwasserstoff ab und es entsteht die ursprüngliche oder eine damit isomerische ungesättigte Säure; diese Reaction findet in den meisten von mir und meinen Schülern seither beobachteten Fällen statt, oder

2) das Halogen wird durch Hydroxyl ersetzt und es entstehen Oxyssäuren.

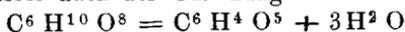
Offenbar hängt es von der Constitution der betreffenden Säuren ab, ob die eine oder die andere Reaction eintritt, aber es kann auf die Zersetzung mit Wasser überhaupt von Einfluss nicht sein, ob die chlor- oder bromhaltigen Säuren durch Substitution aus den gesättigten Säuren oder durch Addition der Wasserstoffsäuren an die ungesättigten Säuren erhalten worden sind. Die normalen Substitutionsprodukte der Fettsäuren gelten aber gewöhnlich für beständiger gegen Wasser, als sie es in Wirklichkeit sind, und die wenigen mit sehr verdünnten Lösungen ausgeführten Versuche von Buchanan (diese Berichte IV, 340) geben kein richtiges Bild von dieser Zersetzung. Wenn man eine Lösung von Chloressigsäure, die mit Silberlösung keine Fällung giebt, nur wenige Augenblicke kocht, so erhält sie viel freie Salzsäure, und nach Versuchen, welche Hr. G. Thomson auf meine Veranlassung ausführte, braucht man eine mässig concentrirte Lösung von Chloressigsäure nur einige Stunden am Rückflusskühler

zu kochen, um sie fast vollständig in Glycolsäure und Salzsäure zu zersetzen. Dabei scheinen sich keine Nebenprodukte, namentlich keine Diglycolsäure zu bilden. Destillirt man die Lösung nachher, so gehen mit den Wasserdämpfen nur Spuren einer flüchtigen Säure über, und beim Eindampfen der rückständigen Flüssigkeit im Wasserbade bleibt ein im Exsiccator krystallinisch erstarrender Syrup zurück, der nur noch sehr geringe Spuren von Chlor enthält, die sicher durch nochmaliges Abdampfen mit Wasser leicht ganz entfernt werden können. Das aus dem Rückstande erhaltene Calciumsalz war reines glycolsaures Calcium.

Hr. Thomson wird die isomeren Substitutionsprodukte der mit der Essigsäure homologen Säuren in der gleichen Weise durch Kochen mit Wasser zersetzen, um womöglich die Frage zu entscheiden, wovon es abhängt, ob einfache Abspaltung von Bromwasserstoffsäure oder der Eintritt der Hydroxylgruppe stattfindet.

III. Ueber neue Derivate der Schleimsäure.

Die Isomerie der Schleimsäure und der Zuckersäure ist noch ziemlich unklar, denn während alle Versuche dafür sprechen, dass der Mannit und folglich auch die Zuckersäure Derivate des normalen Hexan's sind, ist es Limpricht gelungen die Schleimsäure in die von Wislicenus aus β -Jodpropionsäure erhaltene, und danach vom normalen Hexan sich ableitende Adipinsäure zu verwandeln. Die Limpricht'sche Reaction ist jedoch keine sehr einfache, die intermediären Verbindungen sind ungesättigte, und man weiss, wie leicht bei diesen unerwartete Umlagerungen stattfinden. Einfacher schien die Umwandlung nach Crum-Brown durch Jodwasserstoffsäure stattzufinden, allein viele Versuche, welche Hr. R. Heinzelmann auf meine Veranlassung ausführte, ergaben nur negative Resultate. In der Hoffnung, dass bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure die in der Schleimsäure enthaltenen Hydroxyle sich gegen Brom austauschen und die etwa entstehende Bromadipinsäure sich leicht in Adipinsäure verwandeln lassen würde, hat Hr. Heinzelmann darauf die Schleimsäure mehrere Tage mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Röhren im Wasserbade erhitzt. Unter diesen Verhältnissen findet Zersetzung statt, aber dieselbe verläuft in ganz anderer als in der vermutheten Weise. Als Hauptprodukt entsteht eine in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem leichter lösliche Säure, die aus Wasser in prachtvollen, langen, seidenglänzenden Nadeln, aus Alkohol, worin sie ebenfalls schwer löslich ist, in Blättern krystallisirt und in Aether so gut wie unlöslich ist. Diese Säure ist bromfrei, nach der Formel $C^6 H^4 O^5$ zusammengesetzt, und also aus der Schleimsäure durch Abspaltung von Wasser nach der Gleichung



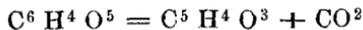
gebildet. Wir wollen sie demgemäss Dehydroschleimsäure nennen. Sie ist zweibasisch.

Das Bariumsalz $C^6 H^2 O^5 Ba + 2\frac{1}{2}H^2 O$ (oder bei niederer Temperatur abgeschieden $+ 3H^2 O$) krystallisirt in schönen, glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Das Calciumsalz $C^6 H^2 O^5 Ca + 3H^2 O$ bildet farblose Blättchen oder kleine durchsichtige Nadeln, die leicht verwittern. Das Silbersalz $C^6 H^2 O^5 Ag^2$ ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Der Aethyläther $C^6 H^2 O^5 (C^2 H^5)^2$ krystallisirt aus Alkohol in farblosen, rhombischen Säulen, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind und zwischen 46 und 47^0 schmelzen. Bei mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid bleibt dieser Aether ganz unverändert. Die Dehydroschleimsäure enthält also keine alkoholischen Hydroxylatome mehr.

Wasserstoff im Entstehungszustand (Natrium-Amalgam) verwandelt die Dehydroschleimsäure in eine neue, leicht lösliche, gut krystallisirende, bei ungefähr 140^0 schmelzende Säure, deren Untersuchung noch nicht beendigt ist.

Interessant ist das Verhalten der Dehydroschleimsäure in der Wärme. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie grossentheils unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen, bei der Destillation in einer zweischenkeligen Röhre aber spaltet sich der grösste Theil glatt in Kohlensäure und Brenzschleimsäure



und diese Zersetzung ist eine vollständige, wenn man das erste Destillat, welches noch unveränderte Dehydroschleimsäure enthält, nochmals in gleicher Weise destillirt. Dabei bilden sich, von einer Spur kohligen Rückstandes abgesehen, keine Nebenprodukte.

Bei der Umwandlung der Schleimsäure in Brenzschleimsäure durch Destillation findet gleichzeitig Wasser- und Kohlensäure-Abspaltung statt. Die Dehydroschleimsäure ist, wie man sieht, eine intermediäre, zwischen der Schleimsäure und der Brenzschleimsäure stehende Säure, die noch die beiden Carboxylatome der ersteren enthält. Das weitere Studium derselben wird, wie ich denke, Aufschluss über die immer noch nicht klare Constitution der Brenzschleimsäure geben.

Strassburg, den 22. Juli 1876.