

mit einer bis jetzt bekannten Thatsache in Widerspruch zu stehen, nicht nur die Gährungserscheinungen auf theils bekannte, theils neu ermittelte Erscheinungen zurückführt, sondern auch das Verständniss vitaler Vorgänge in höheren Organismen zu ermöglichen geeignet ist¹⁾.

Breslau, März 1877.

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

(Eingegangen am 20. März.)

I. Beiträge zur Kenntniss der sogenannten ungesättigten Verbindungen.

1) Ueber die Säuren im Römisch-Kamillenöl.

Bd. IX, S. 1195 dieser Berichte habe ich mitgetheilt, dass nach den Versuchen des Hrn. H. Kopp die durch Verseifung von Römisch-Kamillenöl erhaltenen Säuren durch fractionirte Destillation zerlegt werden können in eine bei 160° siedende Fraction, die beim Abkühlen flüssig bleibt und in zwei schön krystallisirende Säuren Angelicasäure (Schmp. 45—45⁰,5, Siedep. 185°) und Tiglinsäure (Schmp. 64⁰,5—65⁰, Siedep. 198⁰,5). Die fortgesetzte Untersuchung hat ergeben, dass das bei ungefähr 160° aufgefangene Destillat im Wesentlichen aus Isobuttersäure besteht, die durch Destillation, Ueberführung in das sehr charakteristische Calciumsalz u. s. w. leicht erkannt und rein dargestellt werden konnte. Die nur durch Destillation gereinigte Säure enthält noch eine kleine Menge einer wasserstoffärmeren Säure, welche das in der vorigen Mittheilung erwähnte Verhalten bei der Destillation zeigt und unzweifelhaft Methacrylsäure ist. Andere Säuren und namentlich Valeriansäure waren in unserem Oel nicht oder wenigstens nicht in nachweisbarer Menge enthalten, denn bei fortgesetzter fractionirter Destillation wurden alle zwischen den Hauptbestandtheilen aufgefangenen Fractionen so klein, dass die weitere Fractionirung nicht mehr möglich war. In Bezug auf die beiden festen Säuren hat seitdem Demarcay (Compt. rend. 83, 906) die interessante Beobachtung gemacht, dass die Angelicasäure durch Einwirkung von Wärme oder conc. Schwefelsäure in die isomere Tiglinsäure übergeht, er schliesst daraus, dass im Römisch-Kamillenöl nur Angelicasäure enthalten und

¹⁾ Herr Hoppe-Seyler hat vor Kurzem (Archiv für d. ges. Physiol. Bd. 12, S. 1) ohne hierbei auf mich Bezug zu nehmen, eine Theorie der Gährung veröffentlicht, die in ihren wesentlichsten Theilen eine höchst auffallende Aehnlichkeit mit der von mir aufgestellten Theorie zeigt. Es ist dies um so befremdlicher, als ich in meinen seit 1874 erschienenen Abhandlungen über Gährung wiederholt auf meine ältere Arbeit hingewiesen, sogar mehrfach kurze Auszüge davon gegeben habe (u. A. diese Ber. VII, S. 884 und 886) und Herrn Hoppe-Seyler auch die Tagesliteratur eines von ihm bearbeiteten Gegenstandes unmöglich ganz fremd geblieben sein kann. Hoffentlich hält er es für seine Pflicht, diese Angelegenheit in's Klare zu stellen.

unsere Tiglinsäure erst durch die fractionirte Destillation gebildet worden sei. Wir können die angeführte Thatsache vollkommen bestätigen. Wird reine Angelicasäure mehrere Tage am Rückflusskühler im Sieden gehalten, so geht sie nahezu vollständig in die isomere Tiglinsäure über. Dabei beobachtet man, wenn man immer nach mehrstündigem Kochen erkalten und einige Zeit stehen lässt, dass anfänglich eine nach dem Erkalten flüssige Masse bleibt, aus der sich allmählich einige Krystalle von Angelicasäure abscheiden, während der Rest flüssig bleibt, dann kommt ein Moment, wo beim Erkalten und beliebig langem Stehen die ganze Masse flüssig bleibt; wird das Kochen jetzt fortgesetzt, so scheiden sich beim Erkalten wieder Krystalle ab, aber diese bestehen jetzt aus Tiglinsäure und schliesslich, wenn die Umwandlung vollständig ist, erstarrt beim Erkalten die ganze Masse wieder. Hieraus folgt, dass ein Gemenge der beiden festen Säuren in einem bestimmten Verhältniss bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sein muss. Wir haben dieses Verhältniss nicht ganz genau ermittelt, aber gefunden, dass wenn gleiche Quantitäten der beiden reinen Säuren zusammengeschmolzen werden, die Masse beim Erkalten und längerem Stehen flüssig bleibt und nur eine ganz geringe Menge von Tiglinsäure abscheidet. Dieses Verhalten trotz der nahe liegenden Siedepunkte ist es, welches die scharfe Trennung der beiden Säuren auf die früher von uns angegebene Weise ermöglicht.

Gegen die Annahme von Demarçay, dass in dem Oel keine Tiglinsäure enthalten sei, sprechen übrigens eine Anzahl von uns beobachteter Thatsachen. Destillirt man nach der Verseifung und Entfernung der Alkohole die mit sehr verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung unter häufiger Erneuerung des abdestillirenden Wassers, so gehen anfänglich mit den Wasserdämpfen nur Oeltropfen über, später aber scheiden sich im Destillate direct Krystalle von reiner Tiglinsäure ab. Es ist nicht anzunehmen, dass diese unter den obwaltenden Versuchsbedingungen — starke Verdünnung und Vermeidung eines grossen Ueberschusses von Schwefelsäure — sich aus der Angelicasäure gebildet habe. Um noch schärfere Anhaltspunkte zur Entscheidung dieser Frage zu erhalten, hat Hr. Julius Köbig auf meine Veranlassung die von Demarçay versuchte, aber nur unvollständig ausgeführte directe Trennung der einzelnen Bestandtheile des Römisch-Kamillenöles durch fractionirte Destillation wiederholt und gefunden, dass man den unter 210° siedenden Theil des Oeles auf diese Weise in 4 nahezu constant siedende Hauptbestandtheile zerlegen kann. Der erste, bei $147-148^{\circ}$ siedende Bestandtheil, der seiner Quantität nach der geringste war, enthielt ausser einem zusammengesetzten Aether noch eine gewisse Menge eines Kohlenwasserstoffs. Bei der Verseifung lieferte er nur eine einzige Säure, Isobuttersäure.

Der zweite Hauptbestandtheil siedete constant bei $177-178^{\circ}$.

Die Analyse ergab die Formel $C_9 H_{16} O_2$. Bei der Verseifung bildete sich nur Angelicasäure und ein bei 105—110° siedender Butylalkohol, der bis jetzt nicht genauer untersucht ist.

Der dritte Hauptbestandtheil, Siedep. 200—201° und der vierte, Siedep. 204—205°, konnten der Nähe ihrer Siedepunkte wegen nicht vollständig von einander getrennt werden. Beide gaben bei der Analyse Zahlen, die genau für die Formel $C_{10} H_{18} O_2$ passten. Bei der Verseifung lieferten beide Fractionen ein Gemenge von Angelicasäure und Tiglinsäure, die in beiden Fällen mittelst ihrer Calciumsalze von einander getrennt wurden¹⁾. Dabei wurde aus der Fraction 200—201° nur eine sehr geringe Menge Tiglinsäure, aber sehr viel Angelicasäure, aus der Fraction 204—205° aber umgekehrt sehr viel Tiglinsäure und wenig Angelicasäure erhalten. Der aus beiden Fractionen erhaltene, bis jetzt nicht näher studirte Alkohol, siedete bei 130—135°. Die über 210° siedenden Theile hat Hr. Köbig noch nicht genauer untersucht. Wenn bei der Destillation der Aether, wie Demarçay besonders hervorhebt, keine Veränderung der Säuren stattfindet, so beweisen diese Beobachtungen das Vorkommen der Tiglinsäure im Römisch-Kamillenöl. Gehen aber auch die Aether der Angelicasäure bei der Destillation in die der Tiglinsäure über, so lässt sich die Frage auch auf diese Weise nicht mit Sicherheit entscheiden. Dass diese Umwandlung übrigens bei der Verseifung und bei der Destillation mit den Wasserdämpfen nicht stattfindet, beweist die Thatsache, dass die Fraction 177—178° nur Angelicasäure liefert.

Hr. A. Isenbeck hat das genaue Studium der Additionsprodukte aus den beiden isomeren Säuren übernommen. Die bisherigen Versuche haben folgende Resultate ergeben. Werden die beiden Säuren in wasserfreien Schwefelkohlenstoff unter Abkühlung mit der theoretischen Menge Brom, gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, versetzt, so erfolgt die Einwirkung bei beiden nur langsam und erst nach 1½tägigem Stehen war die Farbe des Broms nahezu verschwunden. Dabei entwickelte sich in beiden Fällen etwas Bromwasserstoff. Als die Lösungen darauf der freiwilligen Verdunstung überlassen wurden, blieb bei der Tiglinsäure ein ganz festes Dibromid zurück, dessen Quantität nahezu der theoretischen entsprach. Bei dem Versuch mit der Angelicasäure aber blieb als Rückstand ein dicker Brei, der nicht vollständig fest wurde und der mit Papier abgepresst, nur 65 pCt. von der theoretischen Menge an festem Dibromid hinterliess. Die festen Dibromide aus beiden Säuren besaßen nach dem Umkrystallisiren aus

¹⁾ Das Calciumsalz der Tiglinsäure ist im Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter als in kaltem, löslich, das der Angelicasäure ist in kaltem Wasser äusserst leicht löslich. Wird aber die kalte conc. Lösung nur auf 50—60° erwärmt, so erstarrt sie vollständig von ausgeschiedenem Salz, welches sich beim Erkalten wieder klar auflöst.

Schwefelkohlenstoff den gleichen Schmelzpunkt ($83-83^{\circ}.5$) und zeigten auch in ihren sonstigen Eigenschaften keine Verschiedenheiten. Dadurch werden die Angaben von Demarçay bestätigt, aber es bleibt noch zu entscheiden, was der flüssig bleibende Theil des aus Angelicasäure entstehenden Produktes ist.

Mit Bromwasserstoff verbinden sich beide Säuren ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur direct. Sie lösen sich in rauchender, bei 0° gesättigter Säure leicht auf. Unter den gleichen Verhältnissen (gleiche Quantitäten von beiden Säuren und von Bromwasserstoffsäure) begann die Tiglinsäurelösung am 4. Tage, die Angelicasäurelösung dagegen erst am 10. Tage feste Additionsprodukte abzuschneiden. Diese wurden durch Glaswolle abfiltrirt, abgesogen und, nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Beide besaßen dann die gleichen Eigenschaften, bildeten farblose, durchsichtige monokline Tafeln und schmolzen bei $66-66^{\circ}.5$. Zeigen die weiteren Versuche, dass auch diese einfach gebromten Säuren identisch sind, so liegt hier ein Isomerieverhältniss vor, welches besonders von dem Gesichtspunkte aus, der diese ganze Untersuchung veranlasst hat (s. diese Ber. IX. 119) im höchsten Grade interessant ist und das eingehendste Studium verlangt.

2) Ueber die Beziehungen zwischen Fumarsäure und Malëinsäure und zwischen Citraconsäure und Mesaconsäure. Von A. Landolt und R. Fittig.

In der vorigen Mittheilung (diese Ber. IX, 1191) haben wir erwähnt, dass die Malëinsäure und die Fumarsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure dieselbe Brombernsteinsäure geben, dass die Vereinigung aber nur bei der Malëinsäure bei gewöhnlicher Temperatur, bei der Fumarsäure dagegen erst bei 100° stattfindet. In gleicher Weise verhalten sich, wie wir auch bereits mitgetheilt haben, die Citraconsäure und die Mesaconsäure. Beide liefern die gleiche Brombrenzweinsäure, aber die Citraconsäure bei gewöhnlicher Temperatur, die Mesaconsäure erst beim Erhitzen in Röhren. Das Gleiche findet bei der Vereinigung mit Salzsäure statt. Citraconsäureanhydrid löst sich in gewöhnlicher rauchender Salzsäure leicht auf und wenn man diese Lösung längere Zeit in verschlossenen Gefäßen stehen lässt, so scheidet sich allmählich Chlorbrenzweinsäure in blättrigen Krystallen ab. Diese schmelzen constant bei 129° , sind also unzweifelhaft identisch mit der Säure, welche Swarts durch Erhitzen von Mesaconsäure mit rauchender Salzsäure auf 160° erhielt (Schmp. $129-130^{\circ}$). Sie lassen sich aus Wasser umkrystallisiren, zersetzen sich aber beim Kochen mit Wasser an Rückflusskühler leicht in Methacrylsäure, Kohlensäure und Salzsäure.

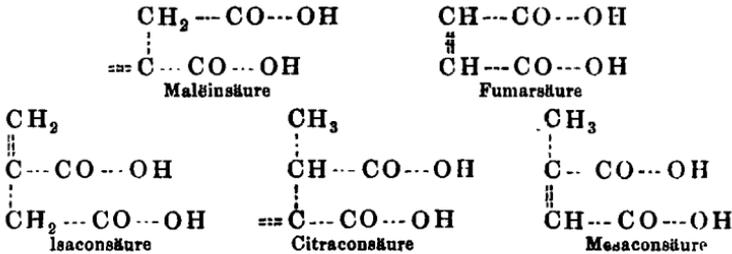
Nachdem diese Versuche festgestellt hatten, dass die Mesaconsäure mit den Wasserstoffsäuren nicht, wie Swarts glaubte, eigene, von

den aus Citraconsäure entstehenden verschiedene Additionsprodukte liefert, war es von Wichtigkeit, die Versuche von Kekulé über die Anlagerung von Brom zu wiederholen und die aus den beiden Säuren entstehenden Dibrombrenzweinsäuren sorgfältig mit einander zu vergleichen. Bekanntlich sind von mehreren Chemikern in der letzten Zeit Zweifel an der Richtigkeit der Angaben von Kekulé ausgesprochen. Diese Zweifel sind nicht begründet; Kekulé's Beobachtungen sind vollständig genau, die Citradibrombrenzweinsäure ist durchaus verschieden von der Mesadibrombrenzweinsäure. Wir haben die Säuren nach Kekulé dargestellt. Dabei findet, worauf Kekulé schon aufmerksam macht, die gleiche Verschiedenheit wie bei der Anlagerung von Bromwasserstoff statt, die Citraconsäure vereinigt sich leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom, die Mesaconsäure erst in der Wärme. Beide gebromte Säuren lassen sich durch Umkrystallisiren leicht in harten, gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Die Citradibrombrenzweinsäure schmilzt genau bei 150° und zersetzt sich gegen $165-170^{\circ}$, die Mesadibrombrenzweinsäure schmilzt erst bei 170° unter Zersetzung. Löslichkeitsbestimmungen ergaben, dass die Citrasäure in Wasser nahezu doppelt so leicht löslich ist, als die Mesasäure. Beide Säuren spalten sich beim Kochen mit Wasser am Rückflusskühler und geben die gleiche Brommethacrylsäure neben Kohlensäure und Bromwasserstoff, aber die Mesasäure, wie es scheint, langsamer als die Citrasäure.

Die Analogie im Verhalten der Maläinsäure und Fumarsäure und der Citraconsäure und Mesaconsäure ist, wie man sieht, eine vollständige. Die gleich zusammengesetzten Säuren geben mit Brom verschiedene, mit Wasserstoff ¹⁾ und Wasserstoffsäuren aber die gleichen Additionsprodukte. Diese Thatsachen lassen sich, wie wir glauben, auf keine Weise erklären, wenn man an dem Dogma festhält, dass in den ungesättigten Verbindungen die Kohlenstoffatome immer mehrfach gebunden sind, sie zwingen zu der Annahme, dass ausserdem auch Verbindungen existenzfähig sind, bei denen, wie im Kohlenoxyd, die Valenzen einzelner Kohlenstoffatome nicht sämtlich ausgeglichen sind, denn dass die Hypothese der Polymerie, welche von verschiedenen Forschern und neuerdings wieder von Markownikoff aufgestellt ist, welche übrigens bei der Fumar-säure und Maläinsäure auch schon durch Dampfdichte-Bestimmungen widerlegt ist, zur Erklärung nicht ausreicht, ergibt sich bei etwas genauerer Betrachtung von selbst. Ebenso wenig ist die Annahme zulässig, dass beim Erhitzen mit Wasserstoffsäuren die Mesaconsäure zunächst in Citraconsäure

¹⁾ Wir haben, ehe die Arbeit von Markownikoff publicirt war, auch in Bezug hierauf die Versuche von Kekulé wiederholt und seine Angaben richtig gefunden.

übergehe, denn unter den obwaltenden Verhältnissen findet gerade umgekehrt die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure statt. Man braucht eine mit conc. Chlor- oder Bromwasserstoffsäure versetzte Lösung von Citraconsäure nur einzudampfen, um sie vollständig in Mesaconsäure zu verwandeln. Nimmt man aber an, dass der isomeren Säuren die durch die Formeln



ausgedrückte Constitution zukommt, so erklären sich alle bis jetzt beobachteten Thatsachen von selbst. Man sieht, dass durch die Anlagerung von Brom verschiedene, durch die Anlagerung von Wasserstoff identische Produkte entstehen müssen und dass durch die Vereinigung mit Brom- oder Chlorwasserstoff die gleichen Körper entstehen können. Eben so leicht verständlich ist es, dass die Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure beim Kochen mit Wasser dieselben Spaltungsprodukte liefern und auch dafür, dass die Mesaconsäure so ungleich schwerer als die Citraconsäure Additionsprodukte liefert, ergeben die Formeln eine genügende Erklärung. So lange wir die Thatsachen in so einfacher, ungezwungener Weise erklären können, brauchen wir, nach unserer Meinung, die von van't Hoff ¹⁾ zur Erklärung dieser Isomerie aufgestellten Hypothesen noch nicht. In scheinbarem Widerspruch mit unserer Auffassung steht die Existenz von zwei Brommaläinsäuren aber die Isobrommaläinsäure ist unzweifelhaft Bromfumarst. die Dibrommaläinsäure Dibromfumarst. und die Dioxymaläinsäure Dioxifumarst. Wir werden versuchen, dafür Beweise zu liefern.

3) Ueber die Additionsprodukte der Zimmtsäure. Von F. Binder.

Die in der vorigen Mittheilung kurz erwähnten Verbindungen: Bromhydrozimmtsäure und Jodhydrozimmtsäure sind, wie die genauere Untersuchung gezeigt hat, identisch mit den Säuren, welche Glaser (Ann. 147, 96) durch Einwirkung von Wasserstoffsäure auf die Phenylmilchsäure erhalten hat. Diese Additionsprodukte zeigen in mehrfacher Hinsicht ein sehr interessantes Verhalten. Schon Glaser hat auf ihre Unbeständigkeit hingewiesen, aber seine Angaben gaben kein ganz klares Bild von dem Verhalten derselben.

¹⁾ La chimie dans l'espace p. 88.

Die Bromhydrozin tsäure, welche bei 137—138° ohne Zersetzung schmilzt, beginnt bei 143° sich unter Gasentwicklung zu zersetzen und wenn man sie in einem Paraffinbade längere Zeit auf eine 150° nicht übersteigende Temperatur in einem langsamen Luftstrom erhitzt, spaltet sie sich nahezu quantitativ in Bromwasserstoff und Zimmtsäure. Dabei treten Nebenprodukte in nachweisbarer Quantität nicht auf.

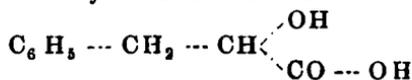
Beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich ebenfalls leicht, aber dabei finden neben einander zwei verschiedene Reactionen statt. Ein Theil wird unter einfacher Abspaltung der Bromwasserstoffsäure in Zimmtsäure zurückverwandelt, in einem anderen Theil aber wird das Brom gegen Hydroxyl ausgetauscht und es entsteht eine Phenylmilchsäure, die identisch mit der von Glaser beschriebenen ist. Die letztere Reaction ist die vorherrschende, denn aus 8 Gr. Bromhydrozimmtsäure bildeten sich beim Kochen mit der zehnfachen Menge Wasser nur 2 Gr. Zimmtsäure. Danach haben sich 30 pCt. der angewandten Säure in Zimmtsäure und 70 pCt. in Phenylmilchsäure verwandelt. Andere Produkte als diese beiden treten bei der Reaction nicht auf. Da die Trennung der leicht löslichen Phenylmilchsäure von der Zimmtsäure nicht die geringste Schwierigkeit bietet, liefert diese Zersetzung die geeignetste Methode zur Darstellung der Phenylmilchsäure. — Die Jodhydrozimmtsäure verhält sich beim Kochen mit Wasser der gebromten Säure ähnlich, aber hier ist die Spaltung in Zimmtsäure und Bromwasserstoff vorherrschend und es bilden sich nur relativ kleine Mengen von Phenylmilchsäure.

Am interessantesten aber ist das Verhalten der beiden Additionsprodukte gegen Basen. Uebergießt man die Bromhydrozimmtsäure, um den Einfluss der bei der Reaction etwa frei werdenden Wärme zu beseitigen, mit dem zehnfachen Gewicht Wasser und fügt jetzt kohlensaures Natrium in fester Form oder in wässriger Lösung bis zur alkoholischen Reaction hinzu, so tritt augenblicklich milchige Trübung ein und in wenig Augenblicken hat sich auf der Oberfläche eine farblose Oelschicht angesammelt, die chemisch reines Styrol ist. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff destillirte vollständig zwischen 144° und 144,5° (Quecksilber ganz im Dampf) über. Diese Zersetzung ist indes nicht die einzige. Aus der alkalischen, vom Styrol getrennten Lösung scheidet Salzsäure eine kleine Menge Zimmtsäure ab (aus 5,5 Gr. Bromhydrozimmtsäure wurden jedoch nur 0,2 Gr. Zimmtsäure erhalten) und aus dem Filtrat lässt sich mit Aether eine gewisse Menge Phenylmilchsäure ausziehen. Man kann vermittelt dieser Reactionen also ohne Anwendung von Wärme, ja bei 0°, die Zimmtsäure in Styrol verwandeln. Die Reindarstellung der Bromhydrozimmtsäure ist zu dem Zweck nicht erforderlich, man braucht nur gepulverte Zimmtsäure einige Tage unter Umschütteln mit rauchender

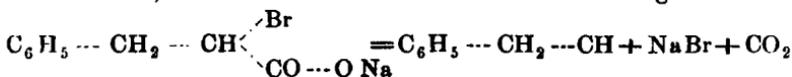
Bromwasserstoffsäure in Berührung zu lassen, dann das Produkt durch Glaswolle abzufiltrieren, mit Wasser zu übergiessen und mit kohlen-saurem Natrium bis zur alkalischen Reaction zu versetzen, um sofort chemisch reines Styrol zu erhalten. 12 Gr. des rohen Additions-produktes gaben 3,5 Gr. reines Styrol (theoretisch 5,4 Gr.).

Die Jodhydrozimmtsäure verhält sich auch bei dieser Reaction, wie die gebromte Säure, nur ist die Ausbente an Styrol grösser (über 70 pCt. der theoretischen Menge) und dem entsprechend bilden sich nur sehr kleine Mengen von Zimmtsäure und Phenylmilchsäure.

Vom theoretischen Gesichtspunkt aus ist diese Bildung von Styrol sehr interessant, denn sie giebt uns den Schlüssel zur Erklärung mancher anderer Erscheinungen. Offenbar wird beim Zusammen-bringen der Bromhydrozimmtsäure mit kohlen-saurem Natrium zunächst das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe gegen Natrium ausgetauscht. dann erleidet das Natriumsalz in Folge der Affinität des Bromatoms zu dem Natriumatom eine intramolekulare Zersetzung, es tritt Brom-natrium aus und die frei gewordene Valenz des einen Sauerstoffatoms löst das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe von der Kette ab. Nimmt man nun mit Glaser an, wofür alle bis jetzt beobachteten Thatsachen sprechen, dass die Phenylmilchsäure nach der Formel



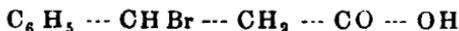
constituirt ist, so verläuft der Prozess nach der Gleichung



und das Styrol muss, wenn man nicht eine atomistische Umlagerung annehmen will, als ein in Wirklichkeit ungesättigter Kohlenwasserstoff angesehen werden. Die Formel



für die Phenylmilchsäure und



für die Bromhydrozimmtsäure lassen sich auf keine Weise mit den Glaser'schen Versuchen in Einklang bringen.

Auffällig ist es, dass das Bromadditionsprodukt der Zimmtsäure, welches man am leichtesten und in theoretischer Menge sofort rein durch Zusatz von Brom zu der Lösung von Zimmtsäure in Schwefelkohlenstoff erhält, relativ beständiger ist. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es allerdings, wie schon Glaser gefunden, in Bromstyrol und Phenylbrommilchsäure,¹⁾ aber beim Ubergiessen mit kohlen-saurem

¹⁾ Die Zersetzung erfolgt, wenn man mit der reinen Verbindung arbeitet, viel glatter, als man nach Glaser's Angabe meinen soll. Harzartige Produkte entstehen dabei nicht und Zimmtsäure wird, wenn überhaupt, nur in äusserst geringer Menge regenerirt.

Natrium verwandelt es sich in ein in Wasser leicht, in überschüssigem kohlen-sauren Natrium aber sehr wenig lösliches Natriumsalz, welches sich nach mehrtägigem Stehen in der Flüssigkeit noch klar in Wasser auflöset; bei ganz gelindem Erwärmen aber scheidet sich Brom-styrol ab.

Die Bildung der Methacrylsäure aus den Additionsprodukten der Citraconsäure ist offenbar die Folge einer gleichen intramolekularen Reaction. Es ist wahrscheinlich, dass diese nur dann stattfindet, wenn das Halogenatom und die Carboxylgruppe mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind.

4) Ueber die Teracrylsäure, eine neue, zur Acrylsäurereihe gehörende Säure.
Von Otto Krafft.

Durch Oxydation von Terpin mit saurem chromsaurem Kalium erhielt Hempel (Ann. 180, 71) die gross krystallisirende, ihrer empirischen Formel nach mit der Terebinsäure homologe Terpenylsäure $C_8 H_{12} O_4 + H_2 O$. Dieselbe Säure entsteht, wie Hempel auch bereits fand, in gleicher Weise aus dem Terpentinöl, und nach den Versuchen des Herrn Krafft lässt sie sich daraus am leichtesten in grösserer Menge darstellen. Auf 1 Th. Terpentinöl werden 8 Th. saures chromsaures Kalium, 12 Th. Schwefelsäure und das dreifache Volumen Wasser angewandt und das Ganze längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Bei dieser Operation entstehen jedoch immer auch kleine Mengen von Terebinsäure, von der die Terpenylsäure nachher durch Krystallisation aus Wasser, worin sie viel leichter löslich ist, oder durch Behandeln mit zur vollständigen Lösung unzureichenden Mengen Aether getrennt werden muss. Die reine Terpenylsäure krystallisirt leicht in grossen, wohl ausgebildeten, nach den Messungen von Hrn. Groth dem triklinen System angehörenden Krystallen. — Die gleichzeitige Bildung von Terebinsäure erweckte die Vermuthung, dass diese ein Produkt der weiteren Oxydation der Terpenylsäure sei, der Versuch hat diese Vermuthung indess nicht bestätigt. Die Terpenylsäure wird von dem Oxydationsgemisch verhältnissmässig leicht weiter oxydirt, aber dabei bilden sich nur Kohlensäure und Essigsäure. Wäre Terebinsäure entstanden, so hätte sie sich leicht nachweisen lassen müssen, da sie von dem Oxydationsgemisch fast gar nicht angegriffen wird und ein Gemenge von Terpenylsäure und Terebinsäure bei der Oxydation immer reine Terebinsäure hinterlässt.

Beim Erhitzen für sich spaltet sich die Terpenylsäure, ähnlich wie die Terebinsäure, in Kohlensäure und eine einbasische, mit der Brenzterebinsäure homologe Säure, welche wir als Teracrylsäure bezeichnen wollen. Der Prozess verläuft aber viel weniger glatt als bei der Terebinsäure. Eine ziemliche Menge von Terpenylsäure geht unzersetzt mit über, ein anderer Theil verwandelt sich in ölige, nicht

saure Produkte. Deshalb ist die Ausbeute an Teracrylsäure eine verhältnissmässig geringe (ungefähr 15 pCt. vom Gewicht der angewandten Terpenylsäure), aber ihre Reindarstellung bietet keine Schwierigkeiten. Das Destillat wird in kohlenurem Natrium oder Natronlauge gelöst, das unlösliche Oel durch Abheben und Filtration entfernt und die klare wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und destillirt. Mit den Wasserdämpfen gehen farblose Oeltropfen der neuen Säure über.

Die Teracrylsäure ist eine farblose, eigenthümlich, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. Ihr Siedepunkt liegt zwischen 216 und 218° (Quecksilber ganz im Dampf). Im Wasser ist sie nur wenig löslich. Die Analysen ergaben die Formel $C_7 H_{11} O_2$.

Ihr Calciumsalz $(C_7 H_{11} O_2)_2 Ca + 5H_2 O$ ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in langen, farblosen, durchsichtigen Nadeln, die an der trockenen Luft verwittern. Das Silbersalz $C_7 H_{11} O_2 Ag$ ist in kaltem Wasser wenig löslich, aus heissem lässt es sich umkrystallisiren und bildet dann kleine, farblose Nadeln, die sich am Licht etwas bräunen und schon bei 100° etwas Säure verlieren.

Das Studium der Spaltungsprodukte der Teracrylsäure mit schmelzendem Kalihydrat ist noch nicht beendet.

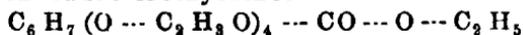
Ausser den beiden genannten Säuren scheint bei der Oxydation des Terpentins noch eine dritte, sehr schön krystallisirende Säure zu entstehen, die sehr leicht löslich ist und in den Mutterlauge von der Terpenylsäure bleibt. Diese bilden eine dicke, syrupartige Flüssigkeit und scheiden schliesslich bei monatelangem Stehen nichts Krystallinisches mehr ab. Sättigt man sie jetzt mit kohlenurem Calcium und dampft ab, so bleibt nur eine gummiartige Masse zurück. Aus dieser scheidet aber Alkohol ein weisses, pulverförmiges Calciumsalz aus, welches in Salzsäure gelöst, an Aether eine Säure abgibt, die aus Wasser in grossen, sehr schön ausgebildeten, durchsichtigen, monoklinen Krystallen krystallisirt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 163°.

Im Anschluss an diese Versuche hat Herr E. Sauer auf meine Veranlassung begonnen, das Verhalten anderer Terpene bei der Oxydation mit Salpetersäure und mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure eingehend zu studiren. Das Terpen verhält sich dabei ganz genau so wie das Terpentins, aber auch das sorgfältig gereinigte Terpen des Citronenöls, welches bei 176°, also um fast 20° höher als das Terpentins siedet, liefert mit beiden Oxydationsmitteln dieselben Produkte, wie das Terpentins. Die Identität der so erhaltenen Terpenylsäure mit der aus Terpentins wurde nicht allein durch die Analyse und das chemische Verhalten, sondern auch durch krystallographische Bestimmungen von Hrn. Groth nachgewiesen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure war relativ mehr Toluylsäure entstanden.

II. Ueber die Constitution der Chinasäure.

Von W. F. Hillebrand und R. Fittig.

Aus allen Zersetzungen der Chinasäure folgt, dass sie ausser der Carboxylgruppe noch alkoholische Hydroxylatome enthält, über die Anzahl der letzteren aber liegen keine entscheidende Versuche vor und die von Kolbe, Graebe, Lieben für die Säure aufgestellten Constitutionsformeln beruhen daher mehr auf Vermuthungen, als auf positiven Thatsachen. Es schien wünschenswerth, die Frage mit Sicherheit zu beantworten, ob alle 4 Sauerstoffatome, welche das Molekül der Chinasäure ausser der Carboxylgruppe enthält, als Hydroxyl vorhanden sind. Wir haben zu dem Zweck den von Hesse schon kurz beschriebenen Aethyläther der Chinasäure längere Zeit mit überschüssigem Essigsäure-Anhydrid am Rückflusskühler erhitzt, dann das überschüssige Anhydrid vorsichtig abdestillirt und die zurückbleibende syrupförmige, beim Erkalten fest werdende Masse aus Wasser und nachher aus Aether umkrystallisirt. Aus Wasser wurden so hübsche, weisse Blättchen, aus Aether grosse, prachtvoll ausgebildete, vollständig wasserhelle Krystalle erhalten, die dem rhombischen System angehören und durch eine schöne sphenoidische Hemiëdrie ausgezeichnet sind. Die Elementaranalyse und ausserdem die quantitative Bestimmung der Essigsäure, welche sich beim Kochen der Krystalle mit Wasser und Magnesia bildete, beweisen, dass diese Krystalle Tetraacetyl-Chinasäure-Aethyläther

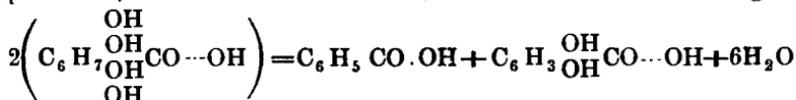


sind. Der Aether schmilzt bei 135° und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren. In kaltem Wasser ist er kaum, in heissem leichter, in kaltem Alkohol und kaltem Aether ziemlich schwer, in den heissen Flüssigkeiten leicht löslich. Bei längerem Kochen mit Wasser wird er zersetzt.

Nachdem durch diesen Versuch die Gegenwart von vier alkoholischen Hydroxylatomen in der Chinasäure bewiesen war, schien es von Interesse, zu versuchen, ob die Chinasäure durch Bromwasserstoffsäure in ähnlicher Weise wie die gleichfalls vier alkoholische Hydroxyle enthaltende Schleimsäure zersetzt werde. In rauchender Bromwasserstoffsäure löst sich die Chinasäure bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf, aber diese Lösung scheidet beim Stehen Nichts ab und hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten neben Schwefelsäure und Kalihydrat einen amorphen, harzigen Rückstand, der noch nach langer Zeit Bromwasserstoff abgibt und in Wasser leicht löslich ist. In zugeschmolzenen Röhren bei 100° schien die Reaction nicht wesentlich weiter zu gehen, als aber einige Zeit auf 130° erhitzt war, erstarrte der Röhreninhalt beim Erkalten vollständig. Die Röhren öffneten sich mit geringem Druck. Das genaue Studium des Röhreninhaltes zeigte, dass als Hauptprodukte entstanden waren: Benzoësäure, deren Menge

zwischen 15 und 20 pCt. vom Gewicht der Chinasäure betrug und Protocatechusäure. Ausserdem hatte sich eine sehr kleine Menge Parabromphenol und eine braune, amorphe in Wasser lösliche Masse gebildet, aus welcher keine bestimmte Verbindung abgeschieden werden konnte, die aber wahrscheinlich auch noch unangegriffene Chinasäure enthielt.

Abstrahirt man von diesen in geringer Menge auftretenden Nebenprodukten, so stellt sich die Reaction als eine nach der Gleichung



erfolgte Abspaltung von Wasser dar. Wie bei der Schleimsäure haben sich von jedem Molekül der Chinasäure drei Moleküle Wasser abgespalten, aber auffälliger Weise ist dadurch keine Oxybenzoësäure, wie man a priori vermuthen sollte, sondern Benzoësäure und eine Dioxybenzoësäure entstanden.

Nach diesen Versuchen kann es wohl kaum noch einem Zweifel unterliegen, dass die Chinasäure die einbasisch-fünfatomige Säure des Hexahydrobenzols ist.

III. Ueber die Umwandlung des Metanitrophenols in Trinitroresorcin. Von A. Bantlin.

Nach längerer unfreiwilliger Unterbrechung konnte die Untersuchung über die Abkömmlinge des Metanitrophenols erst vor Kurzem wieder begonnen werden. Dabei hat sich sofort ein Irrthum hinsichtlich der Natur einer der früher kurz erwähnten Körper herausgestellt, mit dessen Berichtigung wir nicht bis zum Abschluss der Arbeit warten wollen. Die gut krystallisirte Verbindung, welche beim Behandeln des Metranitrophenols oder der beiden isomeren Dinitrophenole mit conc. Salpetersäure entsteht, ist nicht, wie früher in Folge einer gut stimmenden, aber trotzdem unrichtigen Analyse angenommen wurde, Trinitrophenol, sondern Trinitroresorcin (Styphninsäure). Zugleich mit der dritten Nitrogruppe ist die Hydroxylgruppe in das Molekül eingetreten. Die Analyse einer Anzahl von Salzen und die wiederholte Analyse der freien Säure, wie auch die vollkommene Uebereinstimmung in allen Eigenschaften machen dies unzweifelhaft. Es ist sehr bemerkenswerth, dass bei einer bestimmten Stellung der Nitrogruppen die Hydroxylgruppe so leicht in das Benzol eintritt. Bekanntlich hat Griess (diese Ber. VII, 1224) vor Kurzem gefunden, und Salkowski (diese Ber. VIII, 636) bestätigt, dass die Styphninsäure auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Orthonitrobenzoësäure entsteht.