

	Anfangsgeschw.	Grenze
Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$	7.96	74.72
Benzoëssäure, $C_6H_5(CO_2H)$	8.62	72.57
Paratoluylsäure, $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$	6.64	76.52
Cumminsäure, $C_6H_4(C_3H_7)(CO_2H)$	6.26	75.91.

Wie man aus diesen Zahlen sieht, ist die Analogie zwischen einbasischen gesättigten und ungesättigten Säuren eine vollkommene. Die Zusammensetzung der Säure übt einen verhältnissmässig geringen Einfluss auf die Geschwindigkeit aus, wenn man die Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt vergleicht.

Recht instructiv stellen sich die Isomerieverhältnisse der aromatischen Säuren dar. Zwar sind in dieser Hinsicht die Versuche noch nicht abgeschlossen, indessen drängt sich schon jetzt (wie auch früher bei den aromatischen Alkoholen, bei den Phenolen) der Schluss auf, dass zwischen den aromatischen und den mehr gesättigten Reihen ein ununterbrochener Zusammenhang stattfindet. Die tertiären aromatischen Säuren, Benzoëssäure, Toluylsäure, Cumminsäure zeigen gerade wie es bei den gesättigten Säuren der Fall ist, eine auffallend niedrige Anfangsgeschwindigkeit, im Vergleich mit den primären Säuren, Phenyl-essigsäure und Phenylpropionsäure.

Die Aetherification aller Säuren ist also, ungeachtet ihrer Zusammensetzung, vollkommen analog. Bei den 18 in dieser Hinsicht untersuchten Säuren, deren Structur bekannt ist, zeigte sich keine Ausnahme. Es kann somit die Geschwindigkeit der Aetherification zum Erkennen der Structur der Säuren dienen. Ich werde am Schlusse meiner Arbeit einen Leitfaden zur Bestimmung der Isomerie der Alkohole und Säuren nach den Vorgängen ihrer Aetherification geben.

St. Petersburg, den 15./27. Januar 1880.

#### 45. N. Menshutkin: Ueber die Structur der Sorbinsäure und Hydrosorbinsäure.

(Eingegangen am 30. Januar 1880.)

Am Schlusse der vorigen Abhandlung wurde hervorgehoben, dass die Aetherificationsercheinungen zur Erforschung der Structur der Säuren dienen können. Von allen bislang untersuchten Säuren sind es zwei, nämlich die Sorbinsäure, sowie die Hydrosorbinsäure, deren Structur nicht mit Sicherheit bekannt ist. Die Anwendung der neuen Methode der Structurbestimmung giebt für die genannten Säuren ein unerwartetes Resultat.

Der kleinen Anfangsgeschwindigkeit (7.96 pCt.) wegen ist die Sorbinsäure eine tertiäre Säure. Demgemäss könnte man sie als Propylmethylencarbonsäure ansehen,  $C_3H_7 \cdot C \cdot C(CO_2H)$ . Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird die Sorbinsäure zu Hydrosorbinsäure hydrogenisirt. Die Anfangsgeschwindigkeit der Aetherification der letzteren (43.0 pCt.) charakterisirt sie als primäre Säure. Es haben sich somit bei der Reduction die beiden Wasserstoffatome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom der Sorbinsäure angelagert. Um diesem Factum Rechnung zu tragen, muss man der Hydrosorbinsäure eine ihrer primären Natur entsprechende Formel geben. Nimmt man die neuerdings von Fittig vorgeschlagene Formel der Hydrosorbinsäure  $CH_3 \cdot CH \equiv CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 (CO_2H)$  an, so sind deren Eigenschaften als primäre Säure, so wie ihre Beziehungen zu den gesättigten Säuren damit gut zu vereinigen. Die Beziehungen zur Sorbinsäure giebt aber diese Formel nicht wieder, und muss nach der herrschenden Theorie der chemischen Structur eine molekulare Umlagerung bei dem Uebergang der Sorbinsäure in Hydrosorbinsäure angenommen werden. Betrachten wir den letzteren Fall näher.

Die Reaction des Natriumamalgams auf die Sorbinsäure geht so leicht vor sich, dass sie schwerlich zu einer molekularen Umlagerung Anlass geben kann. Die Reductionen der Metacrylsäure zu Isobuttersäure, der Zimmtsäure zu Phenylpropionsäure, welche unter ähnlichen Bedingungen verlaufen, gehen vollkommen normal vor sich, und sind mir zur Zeit überhaupt keine Umlagerungen bekannt, die bei der Einwirkung von Natriumamalgam, also bei einem Natronsalze, statt hätten. Da nach den neuen Untersuchungen von Fittig die Hydrosorbinsäure wieder in Sorbinsäure zurückverwandelt werden kann, so ist man, falls man der Umlagerung zustimmt, genöthigt, bei diesem Prozesse gleichfalls das Stattfinden einer molekularen, der ersten entgegengesetzten Umlagerung anzunehmen. Es stehen somit der Deutung der Beziehungen der Sorbinsäure als molekulare Umlagerungen gewichtige Gründe entgegen.

Zur Erklärung des Uebergangs der tertiären Sorbinsäure in die primäre Hydrosorbinsäure drängt sich unwillkürlich die Annahme des zweiatomigen Kohlenstoffs in der Sorbinsäure auf.

Da ein solcher Schluss den jetzt herrschenden Ansichten entgegen ist, und, wenn richtig, zur Beurtheilung der Natur der ungesättigten Kohlenstoffverbindungen nicht unwichtig werden wird, so wäre es wünschenswerth, ihn womöglich allseitig zu controliren. Obgleich bislang zwischen der Geschwindigkeit der Aetherification der Säuren und deren Structur keine einzige Ausnahme aufzuweisen ist, muss man in Anbetracht der Wichtigkeit der Sache auch auf anderem Wege die tertiäre Natur der Sorbinsäure zu beweisen suchen, vielleicht durch deren Synthese aus Propylmethyl- und Kohlensäure nach

der Methode von Eltekoff und Lagermark. Es wäre ferner wichtig, die Reduction anderer ungesättigter Säuren zu verfolgen um vielleicht noch anderen Fällen der Anlagerung zweier Wasserstoffatome an das Kohlenstoffatom zu begeben.

St. Petersburg, den 15./27. Januar 1880.

#### 46. K. Kraut: Belladonnin.

(Eingegangen am 30. Januar 1880.)

In einer Mittheilung über das Atropin, welche vor 12 Jahren in Liebig's Annalen <sup>1)</sup> erschienen ist, habe ich erwähnt, dass beim Behandeln von käuflichem Atropin mit kochendem Barytwasser Oeltropfen einer dem käuflichen Atropin beigemengten Base sichtbar werden, die beim Erkalten harzartig erstarren. Das Platindoppelsalz dieser Base wurde aus kochendem Wasser als hellgelber, feinschuppiger Niederschlag erhalten, aus dessen Analyse ich die empirische Formel  $C_{18}NH_{25}O_4$  für die Base ableitete.

Bei einer Untersuchung des Belladonnins, welche ich im vergangenen Sommer begonnen habe, jedoch wegen der mit dem Umzuge des Laboratoriums in das Welfenschloss verbundenen Arbeiten zurückstellen musste, zeigte sich, dass dieselbe Base den Hauptbestandtheil des käuflichen Belladonnins bildet. Sie bleibt grösstentheils ungelöst, wenn man das Handelsprodukt mit Barytwasser kocht, während dabei in Lösung gehen: eine Säure von 107° Schmelzpunkt, anscheinend Atropasäure, und eine Base, deren Platindoppelsalz mit 28.22 pCt. Platin (Berechnet 28.43) die Eigenschaften des Tropinplatinchlorids zeigt. Käufliches Belladonnin scheint also ein Gemenge von jener durch Barytwasser nicht (oder erst bei sehr viel längerem Kochen) zersetzbaren Base, für welche ich den Namen Belladonnin beibehalte, und von Atropin zu sein.

Das Belladonninplatinchlorid hat mir neuerdings einen höheren Platingehalt als früher ergeben. Combinirt man diese Bestimmungen mit der früheren Elementaranalyse, so wird wahrscheinlich, dass das Belladonnin mit dem Atropin isomer ist.

	Atropinplatinchlorid.		Belladonninplatinchlorid.
34 C	408	41.19	40.87
2 N	28	2.83	—
48 H	48	4.84	4.98
6 O	96	9.69	—
6 Cl	212.7	21.46	—
Pt	198	19.99	20.94 u. 21.08
	990.7.		

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 148, 236; Jahresbericht 1868, 563.