

374. O. Doebner: Ueber die Bildung von Traubensäure durch Oxydation ungesättigter Säuren.

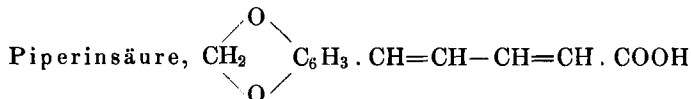
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 3. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem¹⁾ habe ich eine Methode der Darstellung von $\alpha\gamma$ -Dicarbonsäuren der Chinolinreihe aus α -Cinnamenylechinolin- γ -carbonsäuren durch Oxydation mittelst Permanganats beschrieben, welche auf der Ueberführung der Cinnamenylgruppe $C_6H_5CH=CH-$ in Carboxyl unter Abspaltung von Benzoësäure beruht.

Die Beobachtung, dass diese Reaction mit überraschender Leichtigkeit und nahezu quantitativ bei niederer Temperatur sich vollzieht, lud dazu ein, auch andere Säuren, welche die Cinnamenylgruppe enthalten, in dieser Richtung zu prüfen. Als geeignetes Versuchsobject bot sich zunächst die von Perkin aus Zimmtaldehyd und Essigsäure dargestellte

Cinnamenylacrylsäure, $C_6H_5CH=CH-CH=CH-COOH$
und ferner die von letzterer sehr wahrscheinlich derivirende



dar. Aus beiden Säuren konnte bei analogem Verlauf der Reaction durch Spaltung der Cinnamenylgruppe eine ungesättigte zweibasische Säure $COOH-CH=CH-COOH$ — Fumarsäure oder Maleïnsäure — entstehen. Da indess nach den Untersuchungen von Kekulé und Anschütz²⁾ die Fumarsäure durch Permanganat in Traubensäure, die Maleïnsäure in inactive Weinsäure übergeführt wird, so konnte auch eine dieser Säuren als Oxydationsproduct erwartet werden. Die Frage, welche der beiden isomeren Säuren entstehen würde, verlich den Versuchen noch ein besonderes Interesse.

Ueber die Oxydation der Cinnamenylacrylsäure liegen bisher keine Beobachtungen vor, dagegen ist die Piperinsäure von Fittig und Mielck³⁾ im Laufe ihrer eingehenden Untersuchung jener Säure der Oxydation mittelst Permanganats in neutraler Lösung unterworfen worden, und es wurden von den genannten Forschern als Oxydationsproducte Piperonal und Piperonylsäure neben Kohlensäure und Oxalsäure erhalten. Es war mithin nicht nur eine Spaltung der Cinn-

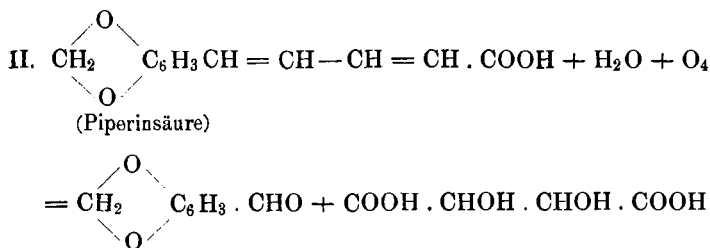
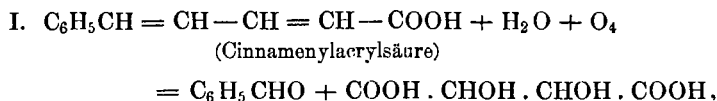
¹⁾ Diese Berichte XXII, 3006; XXIII, 1228.

²⁾ Kekulé und Anschütz, diese Berichte XIII, 2150; XIV, 713; vergl. Tanatar, diese Berichte XII, 2293; XIII, 1383.

³⁾ Fittig und Mielck, Ann. Chem. Pharm. 152, 46.

amenylgruppe in dem vorher angedeuteten Sinne, sondern gleichzeitig auch eine Trennung der übrigen Kette von 4 Kohlenstoffatomen zu Kohlensäure und Oxalsäure eingetreten.

Die Oxydation der Cinnamylacrylsäure durch Permanganat in schwach alkalischer Lösung wurde zunächst bei gewöhnlicher Temperatur von etwa 15° ausgeführt und verlief analog wie diejenige der Piperinsäure: es bildete sich Benzaldehyd und Benzoëssäure neben Oxalsäure und Kohlensäure, dagegen konnte keines der erwarteten intermediären Oxydationsproducte nachgewiesen werden. Die weiteren Versuche zeigten indess alsbald, dass es ohne Schwierigkeit gelingt, die Oxydation in der gewünschten Weise partiell durchzuführen, d. h. die Spaltung auf die eine Doppelbindung: $RCH=CH-CH=CH \cdot COOH$ zu beschränken, ohne den Zusammenhang der Kette der übrigen Kohlenstoffatome zu lösen, wenn man bei einer Temperatur von 0° bis höchstens 4° in sehr verdünnter Lösung operirt. Und zwar wurde sowohl aus Cinnamylacrylsäure neben Benzaldehyd und Benzoëssäure, als aus Piperinsäure neben Piperonal und Piperonylsäure als complementäres Spaltungsproduct Traubensäure erhalten, wie es die folgenden Gleichungen zum Ausdruck bringen:



Es muss dahingestellt bleiben, ob zunächst Fumarsäure sich bildet, welche dann weiter in Traubensäure übergeht, oder ob sofort unter Lösung der Doppelbindung und Anlagerung von Wasser die Hydroxylierung des Complexes $=CH-CH=CH-COOH$ erfolgt. Jedenfalls konnte Fumarsäure nicht nachgewiesen werden. Die Ausbeute an Traubensäure ist eine relativ geringe, da in Folge weitergehender Oxydation stets Oxalsäure und Kohlensäure sich gleichzeitig bilden.

Die Oxydation wurde in der nachfolgend beschriebenen Weise ausgeführt.

I. Traubensäure aus Cinnamenylacrylsäure.

Die Cinnamenylacrylsäure wurde nach dem Verfahren von Perkin¹⁾ durch etwa 8 stündiges Erhitzen von Zimmtaldehyd, Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt.

10 g Cinnamenylacrylsäure (Schmelzpunkt 165°) werden in der zur Neutralisation erforderlichen Menge verdünnter Kalilauge gelöst, die bis auf 2 L mit Wasser verdünnte Lösung auf 2—3° C. abgekühlt. Zu dieser Lösung wird eine ebenfalls auf 2—3° C. gekühlte Lösung von 18 g Kaliumpermanganat in 2 L Wasser allmählich — etwa innerhalb einer halben Stunde — zugesetzt. Die Lösung, in welcher alsbald der Geruch nach Benzaldehyd auftritt, wird nach etwa dreistündigem Stehen vom Mangansuperoxyd durch Filtriren getrennt und auf etwa ¼ L eingedampft. Dieselbe wird mit Salzsäure angesäuert, wobei Kohlensäure reichlich sich entwickelt, die abgeschiedene Benzoësäure abfiltrirt, das Filtrat mit Chlorcalcium und Ammoniak versetzt. Es scheidet sich ein Gemisch von oxalsaurem und traubensaurem Calcium aus. Zur Trennung der beiden Salze wird der abfiltrirte Niederschlag in Salzsäure gelöst, die auf ½ L verdünnte Lösung zum Sieden erhitzt, mit heissem Ammoniak übersättigt, dann sogleich mit heisser Essigsäure angesäuert und rasch filtrirt²⁾. Das oxalsaure Calcium bleibt auf dem Filter, aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das traubensaure Calcium in gut ausgebildeten Krystallen vollkommen rein aus. Geringe Mengen des traubensauren Calciums, welche dem oxalsauren Calcium noch beigemischt sind, werden durch nochmaliges Lösen des letzteren und gleiche Behandlung getrennt.

Das in der beschriebenen Weise gewonnene Calciumsalz bildet nadelförmige, prismatische Krystalle und stimmt mit dem traubensaurem Calcium in der Krystallform überein. Es enthält wie dieses 4 Moleküle Krystallwasser. Das Calciumsalz der inactiven Weinsäure krystallisirt mit 3 Mol. Wasser.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

- I. 0.2538 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 160° 0.0690 g Wasser und ergaben 0.0558 g Calciumoxyd,
 II. 0.2594 g des lufttrockenen Salzes ergaben 0.0570 g Calciumoxyd.

Für traubensaures Calcium berechnen sich folgende Werthe:

| | Berechnet | Gefunden | |
|---------------------------|-----------|----------|---------|
| für $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$ | | I. | II. |
| 4 H ₂ O | 27.69 | 27.18 | — pCt. |
| Ca | 15.38 | 15.76 | 15.69 » |

¹⁾ Perkin, Journ. chem. soc. 1877, 1, 403; Jahresbericht für Chemie 1877, 791.

²⁾ Vergl. Anschütz, Lieb. Ann. Bd. 226, S. 193.

Ein Theil des Calciumsalzes wurde durch Kochen mit Natriumcarbonat in das Natriumsalz, die Lösung des letzteren mittelst Bleiacetat in das schwer lösliche Bleisalz verwandelt. Die aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff isolirte Säure zeigte alle Eigenschaften der Traubensäure: den Schmelzpunkt von 200—202°, Fällbarkeit aus wässriger Lösung durch Chlorcalcium und Calciumsulfat. Die Rechtsweinsäure schmilzt bekanntlich bei 135°, die inactive Weinsäure bei 139°.

II. Traubensäure aus Piperinsäure.

Die Oxydation der Piperinsäure wurde unter genau denselben Versuchsbedingungen, wie diejenige der Cinnamylacrylsäure ausgeführt. Auf je 10 g Piperinsäure, in Kalilauge gelöst, gelangten 20 g Kaliumpermanganat zur Anwendung; beide Substanzen wurden in je 2 Liter Wasser gelöst und bei etwa 3° C. die Oxydation vorgenommen. Als Producte der Oxydation traten Piperonal und Piperonylsäure, Traubensäure, Kohlensäure und Oxalsäure auf. Die Traubensäure wurde nebst der Oxalsäure in der vorher beschriebenen Weise als Calciumsalz gefällt und beide Salze nach dem mitgetheilten Verfahren getrennt. Aus 30 g Piperinsäure wurden etwa 5 g traubensaures Calcium, 4 g oxalsaures Calcium gewonnen.

Die Analyse des traubensauren Calciums ergab folgende Zahlen:

0.3072 g des lufttrockenen Salzes gaben bei 170° 0.0854 g Wasser ab und hinterliessen 0.0674 g Calciumoxyd.

| | Berechnet | Gefunden |
|---------------------------|-----------|------------|
| für $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$ | | |
| $4H_2O$ | 27.69 | 27.76 pCt. |
| Ca | 15.38 | 15.67 » |

Ein Theil des Calciumsalzes wurde in das Bleisalz übergeführt, letzteres durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung der Säure wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand aus wenig Wasser umkrystallisirt. Die Säure erwies sich nach Krystallform, Schmelzpunkt und sonstigem Verhalten zweifellos als Traubensäure. Da eine hinreichende Menge der Säure zu Gebote stand, wurde die Analyse ausgeführt, um namentlich den Krystallwassergehalt festzustellen. Die Traubensäure krystallisirt bekanntlich — ebenso wie die inactive Weinsäure — mit einem Molekül Krystallwasser und unterscheidet sich hierdurch von der wasserfrei krystallisirenden Rechtsweinsäure.

Die Wasserbestimmung ergab 1 Mol. Krystallwasser.

0.3834 g der lufttrockenen Säure verloren bei 100° 0.0428 g Wasser.

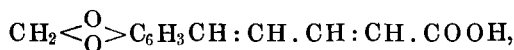
| | Ber. für $C_4H_6O_6 + H_2O$ | Gefunden |
|--------|-----------------------------|------------|
| H_2O | 10.71 | 11.16 pCt. |

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure ergab folgendes Resultat:

0.2374 g gaben 0.2782 g Kohlensäure und 0.0844 g Wasser.

| | Ber. für C ₄ H ₈ O ₆ | Gefunden |
|---|---|------------|
| C | 32.00 | 31.96 pCt. |
| H | 4.00 | 3.95 » |

Die Spaltung der Piperinsäure in Piperonal und Traubensäure liefert eine weitere Bestätigung der Structurformel



welche Fittig und Mielck¹⁾ als die wahrscheinlichste aufstellten.

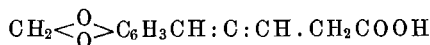
III. Traubensäure aus Sorbinsäure.

Es war von Interesse, die Methode der partiellen Spaltung zur Feststellung der Constitution einer anderen Säure anzuwenden, deren Structur noch nicht erwiesen ist. Meine Aufmerksamkeit richtete sich zunächst auf die von A. W. Hofmann²⁾ aus dem Vogelbeersaft isolirte Sorbinsäure, C₆H₈O₂, welche nach den Untersuchungen von Fittig und Barringer³⁾, sowie Kachel und Fittig⁴⁾ mit der Piperinsäure in ihrem chemischen Verhalten vielfache Aehnlichkeit besitzt. Die stufenweise Zerlegung durch Kaliumpermanganat liess bestimmtere Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Structur der Sorbinsäure erwarten.

Die Oxydation wurde unter den vorher mitgetheilten Bedingungen des Versuches mit 10 g Sorbinsäure und 37 g Kaliumpermanganat in schwach alkalischer, stark verdünnter Lösung bei 3° C. ausgeführt. Es ergaben sich als Oxydationsproducte ausser Acetaldehyd, durch den Geruch erkennbar, Kohlensäure, Oxalsäure und ebenfalls Traubensäure. Die beiden letzteren Säuren wurden wie bei den früheren Versuchen als Calciumsalze abgeschieden und in der gleichen Weise getrennt.

Die Analyse des Calciumsalzes der Traubensäure aus Sorbinsäure lieferte die berechneten Werthe:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 172, S. 166. Die andere Formel



(vergl. Fittig, Grundriss der organ. Chemie, II. Aufl. S. 780) vermag die Bildung von Traubensäure kaum zu erklären. Eine Säure von dieser Structur würde wohl Piperonal, Kohlensäure und Malonsäure liefern.

²⁾ A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 110, 133.

³⁾ Fittig und Barringer, Ann. Chem. Pharm. Bd. 161, S. 307.

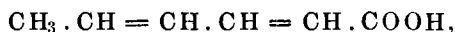
⁴⁾ Kachel und Fittig, *ibid.* Bd. 168, S. 276; vergl. *ibid.* Bd. 200, 42

0.2106 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 170—180° 0.0576 g Wasser und hinterliessen 0.0468 g Calciumoxyd.

| Ber. für $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$ | | Gefunden |
|--------------------------------|-------|------------|
| $4H_2O$ | 27.69 | 27.35 pCt. |
| Ca | 15.38 | 15.87 » |

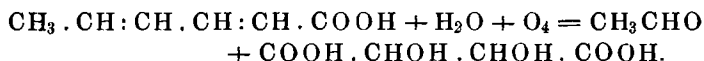
Die aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure zeigte ebenfalls den Schmelzpunkt der Traubensäure.

Die Bildung von Traubensäure aus Sorbinsäure lässt sich mit den bisher für die letztere aufgestellten Structurformeln¹⁾ nicht vereinbaren, findet dagegen eine ungezwungene Erklärung in der Formel



welche gleichzeitig der Analogie mit der Cinnamensäure und Piperinsäure Rechnung trägt.

Sehr wahrscheinlich erfolgt die Spaltung der Sorbinsäure im Sinne der Gleichung:



Mit der Fortsetzung der Versuche zur Begründung dieser Auffassung bin ich beschäftigt.

375. O. Doebner: Ueber symmetrische Alkylisophtalsäuren.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 17. Juli.)

Unter den Reactionen, welche Uebergänge aus der aliphatischen in die aromatische Reihe vermitteln, ist die von Finckh²⁾ aufgefundene

Bildung der Uvitinsäure $C_6H_3 \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown (COOH)_2 \end{matrix}$; durch Erhitzen von Brenz-

traubensäure mit Barytwasser noch wenig aufgeklärt, obwohl dieselbe Gegenstand mehrfacher Untersuchungen, namentlich von Böttinger³⁾,

¹⁾ Fittig und Barringer, Ann. Chem. Pharm. Bd. 161, S. 321. Menschutkin, diese Berichte XIII, 163.

²⁾ Finckh, Ann. Chem. Pharm. 122, 184; 138, 73; 164, 135.

³⁾ Böttinger, Ann. Chem. Pharm. 172, 239; 188, 293; 208, 122.