

Der andere Sauerstoff enthaltende Bestandtheil war links polarisirendes Carvol $C_{10}H_{14}O$, das bei 225° siedete, die in langen Nadeln krystallisirende Schwefelwasserstoff-Verbindung gab und sich von dem rechts polarisirenden Carvol des Kümmelöls nur durch seine entgegengesetzte optische Activität unterscheidet.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Breslau, im December 1890.

12. Rudolph Fittig: Ueber Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Verbindung mit Buri habe ich vor 9 Jahren (Ann. Chem. Pharm. 216, 171) beobachtet, dass bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die Piperinsäure, je nach den Versuchsbedingungen, zwei ganz verschiedene Hydropiperinsäuren entstehen und dass von diesen die eine (α -) durch blosses Kochen mit verdünnter Natronlauge in die andere (β -) übergeführt werden kann. Deshalb bildet sich ausschliesslich die α -Säure, wenn während der Einwirkung des Wasserstoffs die Flüssigkeit beständig möglichst neutral gehalten wird, während regelmässig grössere oder geringere Mengen der β -Säure auftreten, wenn die Hydrirung in warmer alkalischer Lösung stattfindet. Die weitere Verfolgung dieser Beobachtung, welche Weinstein (Ann. Chem. Pharm. 227, 31) und Regel (diese Berichte XX, 414) übernahmen, hat dann zu dem bestimmten Resultate geführt, dass die α -Säure eine $\beta\gamma$ -, die β -Säure aber eine $\alpha\beta$ - ungesättigte Säure ist, dass demnach beim Kochen mit Natronlauge, nach unserer heutigen Ausdrucksweise, eine Verschiebung der doppelten Bindung stattfindet. Ganz ähnliche Beobachtungen haben vor kurzem Baeyer und Rupe (Ann. Chem. Pharm. 251, 257 und 256, 1) bei den Hydroterephtalsäuren und der Hydromukonsäure gemacht.

Das eigenthümliche Verhalten der Hydrosorbinsäure beim Schmelzen mit Kali hatte mich schon vorher zu der Vermuthung geführt, dass die Umwandlung der $\beta\gamma$ - in $\alpha\beta$ - ungesättigte Säuren beim Kochen mit Natronlauge eine ganz allgemein stattfindende Reaction sei (vergl. Ann. Chem. Pharm. 255, 13) und diese Vermuthung habe ich bei den bisherigen Versuchen ausnahmslos bestätigt gefunden.

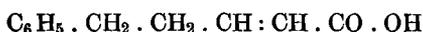
Die Cinnamerylpropionsäure, der nach ihrer Entstehungsweise aus Zimmtaldehyd die Formel



zukommen sollte, welche aber nach einer sorgfältigen Untersuchung von J. Stern, über welche ich demnächst ausführlich berichten werde, sich in jeder Hinsicht wie die α -Hydropiperinsäure verhält und zweifellos eine $\beta\gamma$ -ungesättigte Säure von der Formel



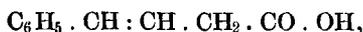
ist, geht nach den Versuchen des Herrn T. Hoffmann bei längerem Kochen mit Natronlauge in die isomere Säure



über, welche aus Wasser in langen Nadeln, besonders schön, in dicken Tafeln aber aus Aether krystallisirt und bei 102.5° also um 71° höher schmilzt, als die Säure, aus welcher sie entsteht.

Bei der Hydrirung der Cinnamethylacrylsäure hängt es von denselben Versuchsbedingungen, wie bei der Piperinsäure, ab, ob man nur die bei 31° schmelzende $\beta\gamma$ -Säure oder zugleich in grösserer oder geringerer Menge die bei 102.5° schmelzende erhält.

Aus der Phenylisocrotonsäure



die sich indess nur sehr schwierig und unvollständig umwandeln lässt, hat Herr Luib die bisher nicht bekannte $\alpha\beta$ -Säure

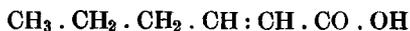


gewonnen, welche in Blättchen krystallisirt und bei 65° schmilzt.

Aber diese Umwandlung erfolgt nicht nur bei den aromatischen Säuren. Die Hydrosorbinsäure



geht nach den Versuchen des Herrn Baker in gleicher Weise in die isomere Säure



über, welche, zum Unterschied von der Hydrosorbinsäure, bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, aus heissem Wasser in langen glänzenden Nadeln krystallisirt, bei 33.5° schmilzt und bei 216° siedet. — Die Reindarstellung dieser und der andern nicht aromatischen Säuren bietet keine Schwierigkeiten. Die $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren gehen bekanntlich beim kurzen Erwärmen mit mässig verdünnter Schwefelsäure glatt in die isomeren Lactone über, während die $\alpha\beta$ -Säuren dabei nicht verändert werden. Man kann deshalb die neuen Säuren leicht und quantitativ von den unverändert gebliebenen $\beta\gamma$ -Säuren trennen, in dem man letztere in Lactone verwandelt und aus alkalischer Lösung mit Aether ausschüttelt.

Da nun die $\beta\gamma$ - ungesättigten Säuren von beliebiger Constitution, wie ich kürzlich gezeigt habe (Ann. Chem. Pharm. 255, 1) sich verhältnissmässig leicht synthetisch darstellen lassen, so bildet ihre Umwandlung in die entsprechenden $\alpha\beta$ -Säuren auch für diese eine bequeme Darstellungsmethode, welche ich in der nächsten Zeit noch weiter auszubilden beabsichtige.

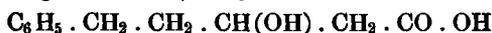
Es liegt die Vermuthung nahe und ich habe sie auch schon früher (Ann. Chem. Pharm. 227; 47) ausgesprochen, dass bei dieser Umwandlung der ungesättigten Säuren sich intermediär gesättigte β -Oxysäuren bilden, welche dann wieder Wasser abspalten. In der That haben wir bei unsern neueren Versuchen auch diese Oxysäuren aufgefunden und von ihnen sind die aromatischen durch grosse Krystallisationsfähigkeit, Leichtlöslichkeit in Wasser und Schwerlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aether sehr gut charakterisirt.

Die Phenyl- β -oxybuttersäure



aus Phenylisocrotonsäure krystallisirt in schönen platten Nadeln und schmilzt bei 98°.

Die homologe Phenyl- β -oxyvaleriansäure



aus Cinnamenylpropionsäure bildet glänzende Prismen, die bei 131° schmelzen.

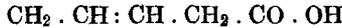
Trotzdem ist es mir etwas zweifelhaft geworden, ob diese Oxysäuren wirklich die intermediären, die Umwandlung vermittelnden Körper sind, denn wir haben bei der Cinnamenylpropionsäure wiederholt die Beobachtung gemacht, dass die Oxysäure nur bei lange fortgesetztem Kochen mit Natronlauge in erheblicher Menge sich bildet, dass dagegen, wenn man schon nach etwa 6 Stunden das Kochen unterbricht, ein wesentlicher Theil (etwa $\frac{1}{3}$) der ursprünglichen Säure in die isomere umgewandelt, aber noch keine nachweisbare Menge der Oxysäure entstanden ist. In Uebereinstimmung damit steht die weitere Beobachtung, dass die neue $\alpha\beta$ -Säure bei längerem Kochen mit Natronlauge in die Oxysäure übergeht. Danach scheint es fast, als ob die Oxysäuren nicht intermediär, sondern erst durch weitere Einwirkung von Natronlauge auf die zuerst gebildeten $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren entstehen.

Die Oxysäuren zeigen auch eine überraschende Beständigkeit. Die Phenyl- β -oxybuttersäure kann viele Tage lang mit Natronlauge gekocht und nachher ohne erheblichen Verlust aus der Lösung wieder gewonnen werden. Es entsteht dabei etwas harzige Substanz, aber bis jetzt ist es uns nicht gelungen, die Bildung der ungesättigten Säure dabei sicher nachzuweisen. Allerdings sind die Versuche bisher nur mit kleinen Mengen ausgeführt worden. Noch merkwürdiger aber ist

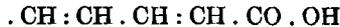
es, dass diese Oxysäure sich sogar theilweise überdestilliren lässt. Wir haben nach langsamer Destillation fast 10 pCt. der angewandten Säure aus dem Destillat unverändert wieder gewinnen können. Daneben waren ungefähr gleiche Mengen von Phenylisocrotonsäure und der neuen $\alpha\beta$ -Säure entstanden. Auch die Bildung der Phenylisocrotonsäure, einer $\beta\gamma$ -ungesättigten Säure bei der Destillation einer β -Oxysäure ist eine ganz ungewöhnliche Erscheinung, die vielleicht hier dem Einfluss des Benzolringes zuzuschreiben ist.

Aber ausser den angeführten Thatsachen giebt es noch manche andere, welche erst durch ein eingehenderes Studium dieser Reactionen ganz klar gestellt werden können. Die im Gang befindliche, auf eine grössere Anzahl von $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren ausgedehnte Untersuchung wird wohl darüber Aufschluss geben, sie wird auch die Hauptfrage sicher entscheiden, ob die neuen Säuren wirklich, wie ich im Augenblick annehme, die den $\beta\gamma$ -Säuren entsprechenden $\alpha\beta$ -Säuren sind.

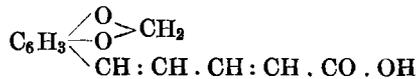
Dass die α -Hydropiperinsäure, die Cinnamerylpropionsäure und die Hydrosorbinsäure $\beta\gamma$ -Säuren sind und alle drei die Kette



enthalten, kann nach meinen Versuchen kaum noch in Zweifel gezogen werden. Sie entstehen aber durch Hydrirung von Säuren, welche sehr wahrscheinlich die Kette

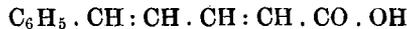


enthalten. Für die Piperinsäure habe ich schon vor 17 Jahren (Ann. Chem. Pharm. 172, 166) aus meinen und Mielck's Versuchen die Formel



abgeleitet und als diejenige bezeichnet, welche mit allen beobachteten Thatsachen am besten harmonire.

Der Cinnamethylacrylsäure aber kommt nach ihrer Bildung aus Zimmtaldehyd und essigsaurem Natrium die Formel



zu und für die Sorbinsäure, habe ich, weil sie sich diesen aromatischen Säuren in jeder Beziehung analog verhält und zweifellos eine normale Kohlenstoffkette enthält, seit lange die Formel



für die wahrscheinlichste gehalten.

Für diese Formeln hat Doebner (diese Berichte XXIII, 2372) vor Kurzem durch die Beobachtung, dass alle drei Säuren bei vor-

sichtiger Oxydation Traubensäure liefern, eine eben so wichtige, wie interessante Bestätigung geliefert. Sind nun aber diese Formeln der richtige Ausdruck für die Constitution der drei Säuren, so bestätigt ihr Verhalten in sehr schöner Weise den von Baeyer aus seinen Versuchen gezogenen Schluss, dass die Kette



bei der Hydrirung in



übergehe.

Ueber eine andere Untersuchung, welche auch seit einiger Zeit in Angriff genommen ist, möchte ich noch ein paar Worte sagen. In der ausführlichen Abhandlung, welche vor kurzem in Liebig's Annalen publicirt ist, habe ich gezeigt, dass die so leicht darstellbaren Paraconsäuren durch Behandlung ihrer Ester mit Natriumäthylat fast glatt in die mit ihnen isomeren ungesättigten zweibasischen Säuren, die Itaconsäuren, umgewandelt werden können. Mich interessirte es nun, zu erforschen, ob die merkwürdigen Isomerieverhältnisse zwischen Ita-, Citra- und Mesaconsäure auch bei den homologen Säuren noch in gleicher Weise stattfinden, oder — worauf Manches hindeutet — ob sie beim Aufsteigen in der Reihe allmählich aufhören oder nur unter bestimmten, mit der Constitution im Zusammenhang stehenden Bedingungen auftreten. Der Weg zu dieser Untersuchung ist ja durch die bereits publicirte Arbeit gebahnt, aber sie selbst ist noch nicht sehr weit vorgeschritten.

Dass die Methylitaconsäure sich noch, ganz analog der Itaconsäure, in Methylcitraconsäure und Methylmesaconsäure umwandeln lässt und zwischen diesen isomeren Säuren die gleichen genetischen Beziehungen, wie bei den niedrigeren Homologen existiren, habe ich bereits mitgetheilt (s. Ann. Chem. Pharm. 255, 33).

Hr. Glaser hat jetzt aus der Aethylparaconsäure die Aethylitaconsäure $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ dargestellt. Er konnte diese durch Destillation in das Anhydrid der Aethylcitraconsäure verwandeln und aus der letzteren Säure auch die Aethylmesaconsäure gewinnen. Die drei Säuren unterscheiden sich in annähernd gleicher Weise von einander, wie die Ita-, Citra- und Mesaconsäure.

Die Aethylitaconsäure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer und auch in Aether, Chloroform u. s. w. schwer löslich, sie krystallisirt leicht und schön und schmilzt bei 162—167° unter Wasserabspaltung und Gelbfärbung.

Die Aethylcitraconsäure ist in kaltem Wasser, Aether und Chloroform sehr leicht löslich, krystallisirt ebenfalls gut und schmilzt,

rasch erhitzt, bei 93—95°, spaltet sich aber langsam schon bei 70° in ihr Anhydrid und Wasser. Dieselbe Spaltung erleidet sie beim Kochen mit Wasser, sie destillirt deshalb mit Wasserdämpfen über und kann so quantitativ von der nicht flüchtigen Aethylitaconsäure getrennt werden. Durch Erhitzen ihrer concentrirten wässrigen Lösung auf 150° geht sie glatt wieder in Aethylitaconsäure, beim Eindampfen ihrer Lösung mit Salpetersäure in die Aethylmesaconsäure über. Auch wenn man ihre klare Lösung in reinem, wasserfreiem Chloroform mit Brom (1 Mol.) versetzt und am Lichte stehen lässt, scheidet sich bald ein Krystallbrei ab, der bromfrei ist und aus reiner Aethylmesaconsäure besteht.

Die Aethylmesaconsäure ist in Wasser leichter löslich, als die Aethylitaconsäure, aber viel schwerer als die Aethylcitraconsäure, in Aether ist sie leicht, in Chloroform schwerer löslich. Sie schmilzt bei 174—175° ohne Zersetzung.

Auch die Salze der drei Säuren zeigen grosse Verschiedenheiten. Mit Natriumamalgam aber geben alle drei Säuren die gleiche, bei 91 bis 92° schmelzende Propylberneinsteinsäure.

Während somit im Wesentlichen auch hier die bekannten Beziehungen wiederkehren, zeigt sich doch schon eine grössere Beständigkeit der Itaconsäure und eine geringere Neigung derselben, in die entsprechende Citraconsäure überzugehen, denn das durch Destillation der Itaconsäure erhaltene Anhydrid, welches nach wiederholtem Rectificiren bei gewöhnlichem Druck zwischen 243 und 245° siedete und dessen Analyse Zahlen gab, die mit der Formel $C_7H_8O_3$ übereinstimmten, lieferte mit kaltem Wasser neben Aethylcitraconsäure noch etwa 25 pCt. Aethylitaconsäure. Es muss demnach noch zu einem wesentlichen Theile aus dem Anhydrid der Aethylitaconsäure bestehen und dieses auch unter gewöhnlichem Druck theilweise unverändert überdestilliren.

Ueber die homologen Säuren werde ich berichten, sobald die Untersuchung derselben weiter fortgeschritten ist.

Strassburg, den 30. December 1890.