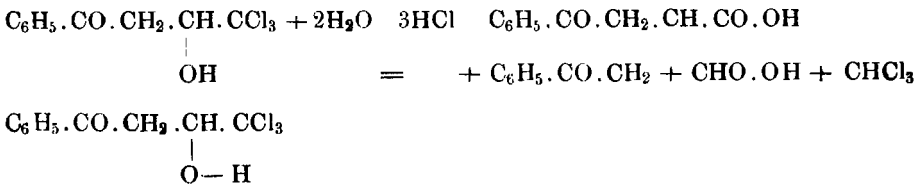


8 pCt. gewonnene Phenyl- γ -keto- α -oxybuttersäure¹⁾ oder die aus ihr durch kalte Schwefelsäure entstehende β -Benzoylacrylsäure²⁾ erhalten worden.

Bei der Einwirkung des Carbonates scheint sich vielmehr ein Molekül des Chloralacetophenons aufzuspalten und der nascirende Rest $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ für die OH-Gruppe in ein zweites Molekül einzutreten, deren CCl_3 -Gruppe in Carboxyl übergeht:



Die Säure ist augenscheinlich die Diphenacylessigsäure von Kues und Paal³⁾, für welche der Schmelzpunkt 132—133^o angegeben wird. Sie soll mit letzterer verglichen und genauer studirt werden.

175. Aug. Viefhaus: Ueber Propylidenessigsäure und Aethylidenprothionsäure.

(Aus der Dissertation des Verfassers, Leipzig 1892, mitgetheilt von J. Wislicenius.)

(Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Zur Untersuchung ihrer etwaigen geometrisch Isomeren hatte ich Propylidenessigsäure darzustellen. Es wurde dazu das Verfahren von Komnenos⁴⁾ eingeschlagen, d. h. es wurden gleiche Gewichtstheile Malonsäure und Propylaldehyd mit dem halben Gewichte Eisessig auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt. Komnenos hatte dabei Propylidenessigsäure erhalten, welche von 194—198^o siedete. Zincke und Küster erkannten in dem so dargestellten Präparate die Anwesenheit einer kleinen Menge eines neutralen Oeles, von welchem sie die Säure durch Aufnehmen in Sodalösung, Ausschütteln mit Aether und Wiederabscheiden mit Salzsäure trennten. Die so gereinigte Säure siedete grösstentheils zwischen 195 und 196^o.

Nach den im hiesigen Laboratorium an anderen ungesättigten Säuren gemachten Erfahrungen erschien es nicht unmöglich, dass diese Säure von vornherein ein Gemisch geometrisch Isomerer sein konnte. Ich versuchte deshalb, ob nicht ein gut krystallisirendes Salz — als

¹⁾ Diese Berichte 26, 557.

²⁾ ebenda S. 558.

³⁾ Diese Berichte 19, 3147.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 218, 166.

solches erwies sich bald das Calciumsalz als das aussichtsreichste — direct in zwei, durch ihre Löslichkeit unterschiedene Modificationen zerlegt werden könne. Während ich noch mit den betreffenden, allerdings nicht zum Ziele führenden Versuchen beschäftigt war, erschien die Arbeit von Ott¹⁾, nach welcher das Baryumsalz der Komnenos'schen Säure kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge zweier isomerer Salze ist. Nachdem dasselbe durch mehrmaliges Auskochen mit absolutem Alkohol farblos erhalten worden war, wurde es in Wasser gelöst und bis zur Krystallhaut eingedampft. Letztere löste sich beim Erkalten wieder. Es wurde nun viel Alkohol hinzugefügt und die entstandene reichliche Fällung durch Erwärmen in der wässrig alkoholischen Flüssigkeit gelöst. Beim Erkalten schieden sich grosse perlmutterglänzende Blätter von der Formel $(C_5H_7O_2)_2Ba$ aus, die von kaltem Wasser reichlicher als von heissem aufgenommen wurden, und deren Säure eine bei 193,5° siedendes Oel war.

Aus den letzten alkoholischen Mutterlaugen gewann Ott ein zweites isomeres, in heissem Wasser leichter als in kaltem lösliches Salz, dessen Säure bei kurzem Kochen mit durch das gleiche Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure Lacton lieferte. Ott erklärte diese Säure, »weil die Propylidenessigsäure als α - β -Säure kein Lacton geben kann«, ²⁾ für Aethylidenpropionsäure; die bei 193,5° siedende Säure des in Alkohol schwerer löslichen Salzes ist ihm daher ohne Weiteres die Propylidenessigsäure, obschon er sie auf ihr Verhalten gegen Schwefelsäure nicht geprüft hat.

Ich griff jetzt das Ott'sche Trennungs-Verfahren auf, welches Aussicht bot, auch die zweite Säure des alkohollöslichen Baryumsalzes rein zu gewinnen. Ehe weitere Versuche angestellt wurden, mussten die Säuren in ihrem chemischen Verhalten genau mit einander verglichen werden. Dabei zeigte sich, dass die Propylidenessigsäure Ott's beim Erwärmen mit wasserhaltiger Schwefelsäure noch leichter als die andere das gleiche Lacton lieferte, also nach der Ott'schen Voraussetzung überhaupt keine Propylidenessigsäure sein konnte. Nach dieser Beobachtung war eine Ermittlung der Constitution, betreffs der Lage der Doppelbindung, geboten, schon um die Frage zu beantworten, ob structurisomere oder vielleicht bereits stereoisomere Verbindungen vorliegen. Zu diesem Zwecke wurden parallele Oxydationsversuche ausgeführt, welche zu dem überraschenden Ergebnisse führten,

dass beide Säuren strukturverschieden sind, und dass, entgegengesetzt zu der Ott'schen Annahme, die Säure des in Alkohol nicht löslichen Baryumsalzes die Aethylidenpropionsäure, die des löslichen die Propylidenessigsäure ist.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2600. ²⁾ Diese Berichte 24, 2602, Z. 12 v. unten.

1. Trennung der isomeren Baryumsalze und ihre Säuren. Das rohe, nach Komnenos durch Herausfractioniren möglichst isolirte, zwischen 190 und 195° vollkommen übergehende Säuregemisch wurde auf dem Wasserbade mit Wasser und Baryumcarbonat bis zum Verschwinden der sauren Reaction erwärmt und die filtrirte Salzlösung zur Trockne verdampft.

Der gelbliche Rückstand wurde pulverisirt, bei 100° vollständig getrocknet und hierauf mehrmals mit absolutem Alkohol ausgekocht. Beim vierten Male wurde so gut wie nichts mehr gelöst.

Das ungelöst gebliebene schneeweiße Baryum Salz wurde hierauf in möglichst wenig Wasser aufgenommen, mit soviel Alkohol versetzt, dass ein reichlicher, aber in der Wärme gerade noch vollständig wieder verschwindender Niederschlag, abgeschieden wurde, der aus der warmen Flüssigkeit in den von Ott beschriebenen perglänzenden Blättern krystallisirte. Die daraus mit Salzsäure in Freiheit gesetzte, in Aether aufgenommene und mit entwässertem Glaubersalz getrocknete ölige Säure ging vollständig zwischen 193—194° (Thermometer im Dampf) über und gab 59.84 pCt. (statt 60.00) und 8.07 pCt. H (statt 8.00). Sie war die Ott'sche Propylidenessigsäure. Die wässrig-alkoholischen Mutterlaugen des Baryumsalzes gaben einen Trockenrückstand, welcher an kochenden Weingeist noch eine geringe Menge Salz abgab, grösstentheils aber ungelöst blieb und beim Umkrystallisiren aus warmem wässrigem Alkohol in Blättern krystallisirte.

Die absolut alkoholischen Auszüge hinterliessen beim Verdunsten einen amorphen Trockenrückstand, der beim Auflösen in möglichst wenig heissem wasserfreien Weingeist noch eine kleine Menge des in Blättchen krystallisirenden Salzes hinterlässt. Beim Abkühlen schieden sich amorphe Massen aus, welche anfangs weich waren, beim Erkalten aber zu einer gummiartigen Masse erstarrten. Auch die Mutterlaugen hinterliessen beim Verdampfen das gleiche Salz, welches in keiner Weise weder durch langsames Abdunsten noch durch Füllen mit Aether, ebensowenig aus wässriger Lösung krystallinisch erhalten werden konnte. Seine Menge betrug gewöhnlich etwa $\frac{2}{3}$, die des krystallisirbaren Baryumsalzes $\frac{1}{3}$ der Ausbeute.

Als die Wasserlösung des amorphen Baryumsalzes mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt wurde, schied sich ein etwas gefärbtes Oel ab, welches nach dem Trocknen in Aether zwischen 195 und 197° destillirte und sich jedesmal bei neuem Erhitzen wieder etwas färbte. Unter vermindertem Drucke (32 mm) ging es ohne jede Zersetzung wasserhell bei 110° über.

Die Analyse ergab ebenfalls zur Formel $C_5H_8O_2$ stimmende Zahlen: C 59.88 (statt 60.00) und H 7.99 (statt 8.00) pCt.

Beide isomere Säuren unterscheiden sich demnach in ihren Siedepunkten um einige Grade. Unter einem Drucke von 62.5 mm destillirte

die Säure des krystallinischen Baryumsalzes zwischen 120 und 121°, die des amorphen ebenso vollständig zwischen 126 und 127°.

Beide erstarren in einem Gemisch von Eis und Kochsalz nicht. Die Säure des krystallinischen Baryumsalzes lässt sich, wenn sie im luftverdünnten Raume destillirt wird, vollständig wieder in dasselbe überführen, ohne dass amorphes, in Alkohol lösliches Salz dabei auftritt. Ebenso liefert die des amorphen wieder amorphes Salz ohne erkennbare Beimengungen des krystallinischen.

Beide Baryumsalze sind krystallwasserfrei und enthalten gleich viel Metall; das krystallinische ergab 40.86 pCt., das amorphe, im Exsikator auf constantes Gewicht gebrachte, 40.78 pCt. Baryum statt 40.89 pCt. für die Formel $(C_5H_7O_2)_2Ba$ berechneten Werthes.

Die Säure des krystallinischen Baryumsalzes liefert ein ebenfalls krystallinisches, aus schönen Nadelbüscheln bestehendes Kaliumsalz, das in Alkohol leichter löslich ist als das Baryum Salz. Aus der kalt gesättigten wässrigen Lösung scheidet es sich beim Erwärmen in Blättchen aus. Die Nadeln sind nach der Formel $(C_5H_7O_2)_2Ca + H_2O$ zusammengesetzt, denn sie gaben 6.69 statt 7.03 pCt. H_2O und 15.75 statt 15.62 pCt. Ca.

Das Kaliumsalz der Säure aus dem amorphen Baryum Salz ist gleichfalls amorph, in Alkohol schwerer löslich als letzteres, und erwies sich im exsiccator-trockenen Zustande ebenfalls als $(C_5H_7O_2)_2Ca + H_2O$, denn es lieferte 6.91 pCt. H_2O und 15.65 pCt. Ca.

Das Silbersalz aus den krystallinischen Erdalkalisalzen war in kaltem Wasser kaum löslich und krystallisirte aus heiss gesättigter Lösung in moosartig gruppirten Nadelchen. Das ganz ähnlich niederfallende Silbersalz der Säure aus den amorphen Salzen lässt sich ebenfalls aus heissem Wasser umkrystallisiren. Der Metallgehalt beider entsprach der Formel $C_5H_7AgO_2$ mit 52.17 pCt. Silber, denn das aus dem krystallinischen Baryum Salz dargestellte gab 52.18 pCt., das andere 52.23 pCt. Ag.

2. Oxydation der Säuren mit Kaliumpermanganat. Als je ein Molekül jeder Säure mit einer auf eine Sauerstoffabgabe von etwas mehr als 4 Atomen berechneten Menge in Wasser gelösten Kaliumpermanganates geschüttelt wurde, trat sofort Erwärmung und Abscheidung von Mangansuperoxyd ein. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade war die von letzterem abfiltrirte Lösung vollkommen farblos. Eine Probe derselben gab stets mit Chlorcalcium einen in Salzsäure löslichen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag von Calciumoxalat. Zur Abscheidung der Oxalsäure wurde ein kleiner Ueberschuss von reinem Calciumhydrat zugegeben, die stark verdünnte Lösung einige Zeit gekocht und filtrirt.

Die Rückstände wurden in möglichst wenig Salzsäure gelöst, dann mit Ammoniak und schliesslich wieder mit Essigsäure über-

sättigt. Dabei fiel in beiden Fällen oxalsaures Calcium aus, das gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und auf seinen Calciumgehalt untersucht wurde.

Das Salz, welches durch Oxydation der Säure aus krystallinischem Baryumsalze gewonnen war, gab 27.20 pCt. Calcium, gegen 27.40 pCt. für die Formel $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ berechneten Werthes.

Das Oxalat aus der Säure des amorphen Baryumsalzes dagegen lieferte 27.23 und 27.46 pCt. Ca.

In beiden Fällen war demnach oxalsaures Calcium entstanden. Die von dem Rohniederschlage abfiltrirten Mutterlaugen wurden nun mit Schwefelsäure stark angesäuert und destillirt, die stark sauren Destillate mit Natronlauge neutralisirt und zur Trockne verdampft. Die Rückstände lösten sich in absolutem Alkohol fast vollständig auf und lieferten in wässriger Lösung mit Silbernitrat krystallinische Niederschläge, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden.

a) Das Silbersalz der Säure aus krystallinischem Baryumsalz bildete prachtvolle, metallisch glänzende flache Nadeln und gab die Zusammensetzung des essigsauren Silbers.

Analyse. Ber. für $\text{C}_2\text{H}_3\text{AgO}_2$.

Proc.: C 14.37, H 1.79, Ag 64.67.

Gefunden » » 14.56, » 1.84, » 64.94.

b) Das Silbersalz der Säure aus amorphem Baryumsalze war dagegen propionsaures Silber. Es bildete kleine Nadelchen von der Formel $\text{C}_3\text{H}_5\text{AgO}_2$.

Analyse. Ber. Proc.: C 19.89, H 2.76, Ag 59.67.

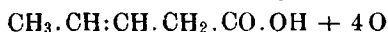
Gef. » » 19.71, » 2.70, » 59.68, 59.63.

Die oxydirte Säure war daher Propylidenessigsäure. Um das Ergebniss vollkommen sicher zu stellen, wurde die Oxydation noch einmal in gleicher Weise wiederholt und beide Mal wieder Oxalsäure und essigsaures, resp. propionsaures Silber erhalten. Die Analysen ergaben

aus krystallinischem Baryumsalz Proc.: C 14.37, H 1.78, Ag 64.47, 64.71.

» amorphem » » » 19.69, » 2.58, » 59.75, 59.87.

Die Säure des krystallinischen Baryumsalzes konnte daher nicht wohl etwas anderes als Aethylidenpropionsäure sein. Es war nur auffallend, dass bei ihrer Oxydation, welche nach der Gleichung



ablaufen sollte, Oxalsäure und keine nachweisbare Menge von Malonsäure gebildet worden war. Auf letztere war bei der zweiten Oxydation sowohl im Kalkniederschlage als in der wässrigen Lösung mit absolut negativem Erfolge geprüft worden. Da indessen die Malonsäure, wie ein besonderer Versuch zeigte, durch kalte Permanganatlösung ausserordentlich leicht weiter oxydirt wird und sich nach ihrer

vollständigen Zerstörung in der Flüssigkeit grössere Mengen von Oxalsäure nachweisen lassen, so haben die beobachteten Thatsachen nichts Auffallendes mehr. Dass die Essigsäure nicht durch Oxydation aus Propionsäure entstanden sein kann, hat sich nur durch einen besonderen Versuch ergeben. Reine Propionsäure wird nämlich in neutraler Salzlösung durch Kaliumpermanganat in der Kälte nicht wesentlich angegriffen. In der Wärme findet zwar eine Reaction statt; dieselbe ist aber nicht nur sehr träge, sondern liefert auch keine Spur von essigsäurem Salze. Als die durch Sulfitlösung entfärbte Reactionsflüssigkeit von Braunstein abfiltrirt und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure destillirt wurde, ging mit den Wasserdämpfen eine Säure in reichlicher Menge über, deren in Alkohol leicht lösliches Natriumsalz auf Zusatz von Silbernitrat nur propionsäures Silber lieferte. Im umkrystallisirten Silbersalz wurden 59.60 und 59.62 statt 59.67 pCt. Silber gefunden.

3. Oxydation der Säuren mit Salpetersäure. Um betreffs der Beurtheilung ihrer Constitution absolut sicher zu gehen, wurden beide Säuren noch der Oxydation durch Salpetersäure unterworfen. Je 3 g der Säure wurden mittels Tropftrichters langsam in 9 g Salpetersäure von 1.48 spec. Gew. eingetragen und der mit Rückflusskühler verbundene Kolben während desselben mit Eis gekühlt. Dabei entwickelten sich rothe Dämpfe, denen stets Kohlensäure beigemischt war. Beide Säuren zeigten dabei von vornherein verschiedenes Verhalten, indem die aus krystallinischem Baryumsalz unter starkem Aufschäumen sehr viel Kohlensäure gab, die aus amorphem Salze dagegen weit ruhiger oxydirt wurde und nur ganz wenig Kohlensäure entwickelte. Nach Beendigung der freiwilligen Oxydation wurden die Gemische noch längere Zeit auf 50° erwärmt. Nach dem Erkalten zeigten sich in beiden Flüssigkeiten am Boden farblose Krystalle, jedenfalls Oxalsäure. Dieselben wurden durch Wasserzusatzen in Lösung gebracht, je 5 g Aetzkalk nach dem Ablöschen hinzugegeben, die entstandenen Niederschläge gesammelt, gewaschen, in Salzsäure gelöst und mit essigsäurem Ammon wieder ausgefällt. Die gewaschenen Fällungen wurden bei 120° getrocknet und zu Metallbestimmungen verwendet. Es ergaben die Calciumsalze der Oxydation der Säure

aus krystallinischem Baryumsalz Proc.: Ca 27.30 / gegen 27.40 pCt.

» amorphem » » » 27.42 \ für $C_2CaO_4 + H_2O$

Malonsäures Calcium liess sich weder in den Rohniederschlägen, noch in den Filtraten auffinden. Letztere wurden mit Schwefelsäure stark angesäuert und im Wasserdampfstrom destillirt, bis das Uebergehende nicht mehr sauer reagirte.

Die Destillate wurden dann mit Natronlauge neutralisirt, zur Trockene gebracht, die Natronsalze durch Aufnahme in Alkohol gereinigt, wieder getrocknet und in wässriger Lösung mit Silbernitrat

ausgefällt. Die Niederschläge wurden aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

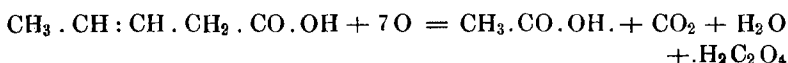
a) Das Salz aus der Säure des krystallinischen Baryumsalzes enthielt
64.54 pCt. Ag.

b) » » » » » » amorphen Baryumsalzes enthielt
59.71 pCt. Ag.

Ersteres war daher wiederum essigsäures, letzteres propionsäures Silber. Andere flüchtige Säuren waren nicht gebildet worden.

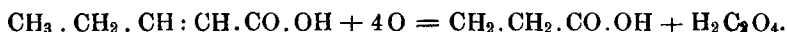
Danach steht fest, dass

a) die Säure des krystallinischen Baryumsalzes nicht, wie Ott meint, Propylidenessigsäure, sondern Aethylidenpropionsäure ist, da sie nach der Gleichung



oxydirt wird;

b) in der Säure des amorphen Salzes dagegen die Propylidenessigsäure vorliegt, weil sie Propionsäure und Oxalsäure liefert:



4. Lactonbildung aus beiden Säuren. Wie schon oben erwähnt, hatte ich nicht nur aus der Säure des amorphen, sondern auch aus der des krystallinischen Baryumsalzes beim Kochen mit wässriger Schwefelsäure Lacton erhalten und nur insofern einen Unterschied beobachtet, als die Säure aus dem krystallinischen Baryumsalze, d. h. die Aethylidenpropionsäure, weit schneller als die des amorphen Salzes, die Propylidenessigsäure, in dasselbe übergeht. Diese Beobachtung wurde durch quantitative Parallelversuche vollkommen sicher gestellt.

Neben einander wurden an Rückflusskühlern je 10 g jeder Säure mit genau dem 5fachen Volumen desselben Gemenges gleicher Volumina englischer Schwefelsäure und Wasser kurze Zeit erwärmt und dann nach Zusatz des gleichen Volums Wasser drei Stunden lang gekocht. Die erkalteten Flüssigkeiten wurden dann in genau gleicher Weise bis zur Erschöpfung ausgeäthert. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterliessen sie schwach gelblich gefärbte, stark saure Oele, die mit kohlenurem Natrium übersättigt und abermals gleichartig ausgeäthert wurden. Beide Aetherlösungen wurden mittels geglühter Potasche getrocknet, abfiltrirt, das feste Salz mit Aether nachgewaschen. Nach dem Abfiltriren des letzteren hinterblieben schwach gefärbte Flüssigkeiten, welche jede 2mal rectificirt wurden und das erste Mal mit Hinterlassung eines braunen Rückstandes zwischen 200 und 210°, bei Wiederholung dagegen vollkommen zwischen 204 und 205° übergingen. Aus der Säure des krystallinischen Baryumsalzes wurden so 7 g des reinen Lactons, aus der des amorphen nur etwas

mehr als 2 g aus nicht ganz 3 g Rohlacton gewonnen. Beide gaben für Valerolactone stimmende Analysenwerthe:

Lacton aus Aethylidenpropionsäure (kryst. Ba-Salz) Procente: C 59.98, H 8.14.
 » » Propylidenessigsäure (amorph. ») » » 60.10, » 8.03.
 Berechnet auf $C_5H_8O_2$ » 60.00, » 8.00.

Auch diese Beobachtungen sprechen entschieden dafür, dass die Säure des krystallinischen Baryumsalzes die wahre Aethylidenpropionsäure ist. Die Propylidenessigsäure liefert zwar auch dasselbe Valerolacton, aber infolge der dabei verlaufenden Verschiebung der Wasserstoffatome bedeutend langsamer.

176. Walter Thiel: Ueber einige Derivate der Campholensäure.

(Aus des Verfassers Dissertation, Leipzig 1892, mitgetheilt von J. Wislicenus.)

[Eingegangen am 17. März, vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Will.]

Die Campholensäure wurde im Jahre 1884 von H. Goldschmidt und R. Zürrer¹⁾ aus ihrem Nitril dargestellt, welches kurz zuvor von E. Naegeli²⁾ bei der Einwirkung von Chloracetyl auf das von ihm entdeckte Campheroxim gewonnen und als das Anhydrid des letzteren bezeichnet worden war. Dieses Nitril ist eine fast wasserhelle Flüssigkeit, welche nach ihren Entdeckern bei 216—218°, nach meinen Beobachtungen aber in ganz reinem Zustande bei 224° (uncorr.) siedet. Durch 100—120 stündiges Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung geht es unter Ammoniakentwicklung in das Kaliumsalz der Campholensäure über, welches man durch öfteres Abdampfen mit Wasser von Alkohol befreit. Obleich die Salzmasse sich dann klar in Wasser löst, enthält sie doch noch etwas Campholensäureamid (Isocampheroxim), welches die Darstellung der reinen Säure fast unmöglich macht. Ich habe daher die wässrige alkalische Lösung stets mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, bis dieser beim Verdunsten kein Amid mehr hinterliess, den gelösten Aether darauf durch Erwärmen in einer Schale verjagt und dann erst die Campholensäure durch Uebersättigen mit Schwefelsäure frei gemacht. Man erhält sie so als anfangs etwas bräunlich gefärbtes Oel, welches schon bei einmal wiederholtem Fractioniren vollständig zwischen 255 und 256° destillirt und bei der Analyse zur Formel $C_{10}H_{16}O_2$ sehr gut stimmende Zahlen giebt.

Campholen. Auffallenderweise löste sich diese Campholensäure in wässrigen Basen oder Alkalicarbonaten nie vollkommen klar auf,

¹⁾ Diese Berichte 17, 2070. ²⁾ ebenda 16, 2982.