

742. V. v. Richter's Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie. 7. Aufl. Bearbeitet von R. Anschütz. I. Bd.: Die Chemie der Fettkörper. Bonn 1894.
396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 63. (Valeriansäuren—Verwandtschaft).
743. Häussermann, C. Industrielle Feuerungsanlagen. I. Hälfte. Stuttgart 1894.
744. Curtman, Chas. O. Lessons in qualitative and volumetric chemical analysis. 4 edit. St. Louis 1894.
441. Haller. Rapport de . . . Comite 19. Produits chimiques et pharmaceutiques, matériel de la peinture, parfumerie, savonnerie. (Exposition internationale de Chicago en 1893). Paris 1894.

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

486. Rudolph Fittig: Ueber ungesättigte Säuren.

(Vortrag, gehalten in der Sitzung vom 15. October 1894.)

Meine Herren!

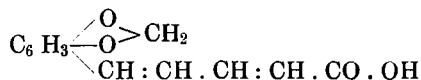
»Les acides non saturés ont été jusqu'ici fort peu étudiés, principalement dans la serie grasse«. Mit diesen Worten beginnt eine im Juni dieses Jahres von einem jungen französischen Chemiker publicirte Abhandlung¹⁾. Die Worte hatten gewissermaassen etwas Tröstendes für mich, denn ich war, aufrichtig gesagt, schon bisweilen in Furcht, dass die Detailstudien, welche mich und eine grosse Anzahl meiner Schüler so lange Zeit hindurch vorzugsweise beschäftigt haben, die Fachgenossen ermüden könnten, dass diese von den immer wiederkehrenden Abhandlungen über ungesättigte Säuren allmählich etwas übersättigt werden könnten. Auch die ehrenvolle Aufforderung unseres verehrten Vorstandes, Ihnen heute einen zusammenfassenden Bericht über diese Untersuchungen zu geben, ist mir ein Beweis dafür, dass meine Befürchtung nicht ganz zutreffend war, aber auch zugleich dafür, dass die obigen Worte des französischen Chemikers heute doch wohl nicht mehr ganz richtig sind. Sie waren es, glaube ich, als ich meine Untersuchungen begann, es war damals nur eine

¹⁾ Moureu, Ann. Chim. Phys. [7], 2, 145.

sehr kleine Zahl von ungesättigten Säuren bekannt und durch die wichtigen Arbeiten von Kekulé, Baeyer u. A. wusste man, dass sie, ähnlich wie die ungesättigten Kohlenwasserstoffe die Fähigkeit besitzen, sich direct mit Halogenen und zum Theil auch mit Wasserstoff zu verbinden. Als einzige Methode, ihre Constitution und den Ort der doppelten Bindung zu ermitteln, hatten wir damals nur die Methode der Kalischmelze, bei welcher die ungesättigten Säuren sich an der Stelle der doppelten Bindung spalten und zwei Moleküle gesättigter Säuren liefern sollten. Auf die damals bekannten ungesättigten einbasischen Säuren angewandt, mussten diese sämmtlich, wie wir heute sagen, $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren sein, d. h. die doppelte Bindung zwischen dem ersten und dem zweiten Kohlenstoffatom von der Gruppe CO.OH an haben. Sie werden aus der folgenden Darstellung ersehen, wie diese Methode mich im Laufe meiner Arbeiten wiederholt irre geführt und mir bisweilen die Erkennung der Wahrheit sehr erschwert hat — die Spaltung des Moleküls an der Stelle der doppelten Bindung war ja so ausserordentlich plausibel — bis ich die Ursache und die Nothwendigkeit, dass diese Methode, obgleich sie auf richtiger Basis ruht, doch zu unrichtigen Resultaten führen muss, erst durch die Arbeiten der letzten Jahre klar erkannte.

Gestatten Sie mir, dass ich ihnen im Allgemeinen chronologisch entwickle, wie ich durch diese Untersuchungen allmählich zu einer immer klareren Erkenntniss der auf diesem Gebiete herrschenden Gesetzmässigkeiten gelangt bin.

Den ersten Anstoss zu diesen jahrelangen Arbeiten gab mir die Untersuchung der Piperinsäure. Man wusste damals über diese eigentlich nichts weiteres, als ihre empirische Formel, und dass sie die Fähigkeit besitzt, zwei Wasserstoffatome aufzunehmen. Es erforderte viele Arbeit um aus der rohen Formel $C_{12}H_{10}O_4$ die Constitutionsformel:



herauszuarbeiten, eine Formel, an der die Kritik späterer Jahre nichts zu ändern gefunden hat. Aber ich hatte dabei viel gelernt, wenn es gleich in Bezug auf die lange Seitenkette mehr ein Zufall, als eine scharfe Beweisführung war, welcher mich das Richtige finden liess. Die Worte, mit welchen ich im Jahre 1874 diese Abhandlung schloss:

»Es ist möglich, dass spätere Untersuchungen in Betreff der Constitution der mit dem Benzolrest verbundenen Kohlenstoffkette zu einem anderen Resultate führen werden, es sind ja im Augenblick unsere Kenntnisse über das chemische Verhalten solcher ungesättigten Gruppen noch sehr beschränkte«

drücken diese Unsicherheit aus, aber sie enthalten auch gewissermaassen das Programm zu den weiteren Arbeiten. Bei den Zersetzungen der Bromadditionsproducte waren mir so viele interessante Erscheinungen entgegengetreten, dass sie mich nothwendig zum Studium einfacherer constituirter Verbindungen reizen mussten.

Zum ersten Male bekam ich hier Repräsentanten der interessanten Gruppe von Körpern unter Händen, welche ich später als »Lactone« bezeichnet habe. Bis dahin war nur ein einziger derartiger Körper, das Cumarin, bekannt, dessen Constitution als ein — wie wir heute sagen — Deltalacton ich schon vorher entwickelt und gegen die Einwürfe von Perkin vertheidigt hatte.

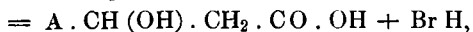
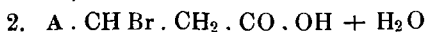
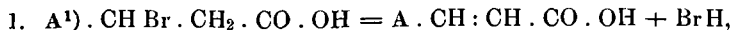
Es ist mir wiederholt von Fachgenossen bemerkt worden, dass es so schwierig sei, sich durch meine umfangreichen Abhandlungen hindurchzuarbeiten und ich glaube, manche werden wohl gefragt haben, ob es denn erforderlich gewesen sei, ein so grosses neues Material herbeizuschaffen und dieselbe Reaction immer in einer solchen Anzahl von Einzelfällen zu prüfen. M. H., ich versichere Sie, dass die Darstellung neuer chemischer Verbindungen niemals während meines ganzen Lebens irgend welchen Reiz für mich gehabt hat. Als ich aber den Plan zu diesen Untersuchungen fasste und darüber mit befreundeten Fachgenossen sprach, wusste ich recht gut, dass die Durchführung desselben vieljährige Arbeit erfordern würde, denn es war mir vollständig klar, dass aus vereinzeltten Beobachtungen keine gesetzmässige Beziehungen von allgemeiner Bedeutung abgeleitet werden konnten und dass ich diesen Plan überhaupt nur in Angriff nehmen konnte, weil ich in der glücklichen Lage war, immer eine grössere Anzahl älterer Schüler um mich zu haben, die stets bereit waren, bei der Verfolgung bestimmter Gedanken mich mit ihrer Arbeitskraft zu unterstützen. Ihnen fällt deshalb auch das Hauptverdienst an dem, was erreicht worden ist zu. Was nun die vielen Hunderte von neuen Körpern anbetrifft, welche diese Arbeiten kennen gelehrt haben, so gebe ich bereitwilligst zu, dass dieselben Resultate vielleicht auch mit einer geringeren Zahl hätten erzielt werden können, aber m. H., viele von Ihnen werden wohl, wie ich, die Erfahrung gemacht haben, wie sehr sich das Auge schärft, wenn man denselben Vorgang wiederholt beobachtet, wie jede folgende Untersuchung die vorige ergänzt und wie man dadurch erst das Gefühl erlangt, dass man einen sicheren Boden unter sich hat. Mir hat sich immer von Neuem wieder bestätigt, dass man mancherlei übersieht und unberücksichtigt lässt, wenn man zum ersten Mal eine neue Reaction studirt. Es ist ja nicht zu vermeiden, dass man sich irgend eine Vorstellung macht, was man erreichen will und sich nur zu leicht zufrieden giebt, wenn die Reaction zu dem erwarteten Resultat geführt hat. Bis in die letzte Zeit hat sich immer von Neuem heraus-

gestellt, dass bei früher, wie ich glaubte, von uns sehr genau verfolgten Reactionen doch noch etwas übersehen war. Es ist eben leicht, etwas zu beobachten, was man sucht, aber sehr schwer Reactionen und besonders Nebenreactionen wahrzunehmen, auf welche man gar nicht rechnet und deren Statthaben ausser jeglicher Vermuthung liegt. Das war der leitende Gedanke bei dieser ganzen Untersuchung, deshalb ist sie so umfangreich geworden, aber ich glaube, dass dadurch die allgemeinen Folgerungen ausserordentlich an Sicherheit gewonnen haben.

Im Anschluss an die Piperinsäure-Arbeit wurden jetzt die einfacher constituirten ein- und zweibasischen ungesättigten Säuren in Arbeit genommen und zunächst das Verhalten ihrer Brom- und Bromwasserstoffadditionsproducte gegen siedendes Wasser und in kalter schwach alkalischer Lösung studirt. Es war mir sehr überraschend, mit welcher Leichtigkeit die Anlagerung von Bromwasserstoff beim blossen Stehen und Schütteln mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure erfolgte, noch überraschender aber, dass die gebromten Säuren so ausserordentlich leicht wieder Bromwasserstoff abgaben. Schon nach kurzem Kochen mit Wasser enthielt dieses das gesammte Brom als Bromwasserstoff und in schwach alkalischer Lösung des Natriumsalzes fand die Zersetzung sogar schon bei 0° statt.

Die meisten der damals bekannten und von uns untersuchten Säuren gaben bei dieser successiven Behandlung analoge Zersetzungsproducte, deren Bildung die Folge von drei verschiedenen, neben einander verlaufenden Reactionen war. Ein Theil der gebromten Säure spaltete nur Bromwasserstoff ab und verwandelte sich in die ungesättigte Säure zurück, ein anderer Theil ging unter Austausch des Bromatoms gegen Hydroxyl in die entsprechende Oxyssäure über, während der dritte Theil eine Spaltung in Kohlensäure, Bromwasserstoff und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff erlitt. Welche von diesen Reactionen zur vorherrschenden wurde, hing wesentlich davon ab, ob sie in wässriger oder schwach alkalischer Lösung verliefen, im ersteren Fall wurden die beiden ersteren zu Hauptreactionen und die Kohlenwasserstoffbildung trat zurück, während bei der Zersetzung der Natriumsalze in schwach alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 0° im Gegentheil die Spaltung in Bromnatrium, kohlen-saures Natrium und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff zur vorherrschenden Reaction wurde. Meine damalige Annahme, dass nur die Hydrobromide von $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren diese Art der Zersetzung erleiden, hat sich seitdem als vollkommen richtig herausgestellt, wengleich die Annahme, welche ich anfangs machte, dass das Bromatom in diesen Hydrobromiden sich in der α -Stellung befinde, bald corrigirt werden musste, als Erlenmeyer den Nachweis führte, dass die früher für eine α -Oxyssäure gehaltene Phenylmilch-

säure das Hydroxyl am β -Kohlenstoff habe. Die $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren verbinden sich also mit Bromwasserstoff fast nur in der Art, dass β -gebromte Säuren entstehen und diese sind es, die die obigen Zersetzungen zeigen, welche sich durch die 3 Gleichungen:

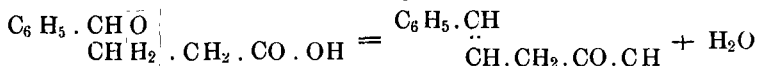


ausdrücken lassen. Auf eine vierte Art der Zersetzung, welche ich erst in den letzten Jahren beobachtet habe, komme ich nachher zurück.

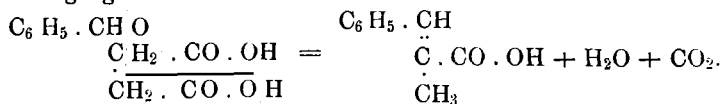
Es muss jedoch hier gleich bemerkt werden, dass die einfachst constituirte Säure, die β -Brom- oder β -Jodpropionsäure sich fast nur nach den beiden ersten Gleichungen zersetzt und auch in schwach alkalischer Lösung höchstens Spuren von Aethylen bildet. Ueber die β -Brombuttersäure habe ich keine Erfahrungen, aber die Hydrobromide fast aller anderen einbasischen $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren der Fettreihe und der aromatischen Reihe zeigen diese Zersetzungen, von denen vor Allem die Kohlenwasserstoffbildung als ein sehr charakteristisches Erkennungszeichen angesehen werden darf.

Einen Augenblick konnte es scheinen, als ob meine Annahme, dass ausschliesslich die Hydrobromide von $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren zur Bildung von Kohlenwasserstoffen geeignet seien, nicht zutrefte. Perkin hatte die ausserordentlich wichtige Entdeckung gemacht, dass man die Zimmtsäure und ihre Homologen durch Einwirkung von Benzaldehyd auf die Anhydride der Fettsäure-Anhydride bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natriumsalzen der gleichen Fettsäuren synthetisch darstellen kann.

Er glaubte, dass der Zusammentritt des Benzaldehyds z. B. mit der Propionsäure nach der Gleichung:



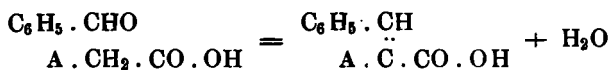
stattfinde und als er kurz nachher durch die Einwirkung von Benzaldehyd auf Bernsteinsäureanhydrid bei Gegenwart von bernsteinsäurem Natrium eine isomere Phenylcrotonsäure erhielt, formulirte er den Vorgang so:



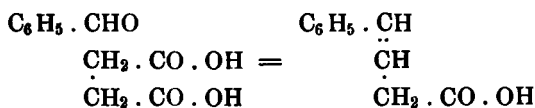
Mit den auf die erstere Weise erhaltenen Homologen der Zimmtsäure hatte nun Perkin, sobald er durch eine vorläufige Mittheilung

¹⁾ A = Alkyl.

von der glatten Styrolbildung aus dem Hydrobromid der Zimmtsäure Kenntniss erhalten hatte, unsere Versuche wiederholt und ebenso leicht die Homologen des Styrols bereitet. Ich schloss daraus, dass die Reactionen nicht in der Weise aufgefasst werden könnten, wie es Perkin gethan hatte, dass alle aus aromatischen Aldehyden und einbasischen Fettsäuren gebildeten ungesättigten Säuren, wie die Zimmtsäure, $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren und nach der Gleichung:

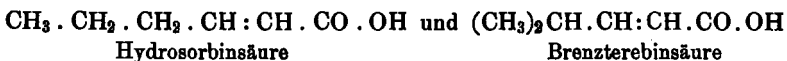


gebildet seien, dass bei der Reaction mit Bernsteinsäureanhydrid die Condensation nach der Gleichung



stattfinde und dass also die Perkin'schen Formeln der beiden Phenylcrotonsäuren mit einander vertauscht werden müssten. Das durch Versuche nachzuweisen, war für mich die nächste Veranlassung, mich mit der Perkin'schen Reaction näher zu beschäftigen, und diese ist dann später, als ich ihren in mehr als dieser einen Beziehung von Perkin's Annahme abweichenden Verlauf erkannt hatte, das wichtigste Hilfsmittel für die Beschaffung des zu meinen Untersuchungen erforderlichen Materials geworden.

Mehr Schwierigkeiten als die Perkin'schen Säuren bereiteten mir anfangs zwei andere Säuren, die Hydrosorbinsäure und die Brenzterebinsäure, welche nach dem Ergebniss der Kalischmelze ebenfalls $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren von den Formeln



sein sollten, denn die erstere spaltet sich dabei in Buttersäure und Essigsäure, die letztere in Isobuttersäure und Essigsäure. Für die Hydrosorbinsäure liess sich allerdings noch die andere Formel



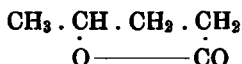
mit dieser Spaltung einigermaassen in Einklang bringen, aber für die Brenzterebinsäure gab es keine andere, welche diese Zersetzung zuliess.

Diese beiden Säuren verhielten sich nun durchaus anders als die übrigen $\alpha\beta$ -Säuren, ihre Hydrobromide gaben beim Kochen mit Wasser sowohl, wie in schwach alkalischer Lösung eben so leicht Bromwasserstoff ab, aber sie lieferten keine Spur von Kohlenwasserstoffen, keine Oxysäuren und keine ungesättigten Säuren, sondern

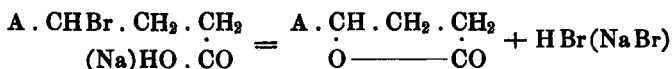
gingen glatt in die neutralen Körper über, welche ich als Lactone bezeichnete. Ebenso verhielt sich die Allylessigsäure



und so war auch für die Hydrosorbinsäure die zweite der obigen Formeln, die $\gamma\delta$ -Formel, einigermaassen wahrscheinlich geworden, während man bei der zur Lactonbildung mehr als jede andere Säure geeigneten Brenzterebinsäure zunächst nicht aus dem Dilemma herauskam. Die Thatsache nun, dass das aus der Allylessigsäure erhaltene Valerolacton sich auch aus der Lävulinsäure mit Natriumamalgam darstellen liess, machte es zweifellos, dass ihm die Formel

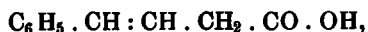


zukomme und es durfte nun weiter gefolgert werden, dass in den gebromten Säuren, welche bei der Abspaltung des Broms als Bromwasserstoff oder Bromnatrium Lactone geben, das Bromatom sich in der γ -Stellung befinde, die Reaction also nach der Gleichung

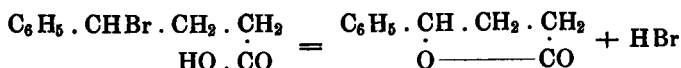


verlaufe; γ -gebromte Säuren konnten aber nur aus $\beta\gamma$ - oder $\gamma\delta$ -ungesättigten Säuren entstehen.

Von derartigen Säuren waren damals kaum andere bekannt und zur weiteren Verfolgung des Gegenstandes mussten erst neue Methoden zur Gewinnung solcher ungesättigten Säuren aufgefunden werden. Wenn die von mir entwickelte Ansicht über die Constitution der nach Perkin's Methode gebildeten ungesättigten Säuren richtig war, so sollte die aus Benzaldehyd, Bernsteinsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium gebildete Phenylcrotonsäure eine $\beta\gamma$ -ungesättigte Säure,



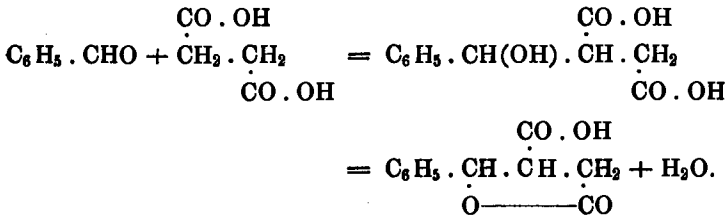
sein und ihr Hydrobromid sich nach der Gleichung



in ein neutrales Lacton, das Phenylbutyrolacton, verwandeln. Das Ergebniss der Versuche entsprach vollständig dieser Erwartung.

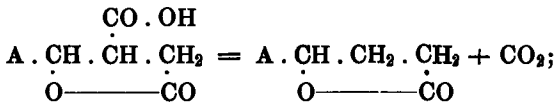
Aber diese Versuche führten zugleich nach einer Hinsicht hin zu Ergebnissen, welche ich nicht vorher vermuthen konnte und welche für meine späteren Arbeiten von grosser Wichtigkeit wurden. Sie zeigten, dass Perkin die meisten seiner Versuche bei zu hohen Temperaturen ausgeführt und in Folge davon in vielen Fällen nicht die eigentlichen Reactionsproducte, sondern weitere Zersetzungsproducte dieser erhalten hatte. Perkin's Meinung, dass bei der Reaction nur

das Anhydrid sich mit dem Aldehyd verbinde und das Natriumsalz nur wasserentziehend wirke, erwies sich als nicht richtig. Gerade das Gegentheil war der Fall. Auf die Zusammensetzung der Producte war nicht die des Anhydrids, sondern die des angewandten Natriumsalzes von Einfluss. Als Anhydrid konnten wir bei allen Reactionen das Essigsäureanhydrid anwenden. Vor allem aber verlief die Reaction mit dem bernsteinsäuren Natrium, wenn Ueberhitzung vermieden wurde, garnicht nach Perkin's Schema, das Product war nicht Phenylcrotonsäure, sondern eine Lactonsäure, die Phenylparaconsäure,

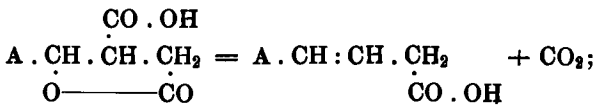


Wichtig war es, dass bei dieser Reaction die Bernsteinsäure durch gewisse andere zweibasische Säuren, wie z. B. durch Brenzweinsäure ersetzt werden konnte, wichtiger aber noch, dass die Reaction nicht auf die aromatische Gruppe beschränkt war, sondern alle Aldehyde mit den zweibasischen Säuren in der gleichen Weise reagirten. Dadurch war es uns möglich, nach dem Schema der Paraconsäure constituirte Lactonsäuren von beliebiger Zusammensetzung darzustellen. Diese Lactonsäuren aber bildeten dann das Ausgangsmaterial für die Gewinnung von ungesättigten Säuren, denn bei der trocknen Destillation gaben sie

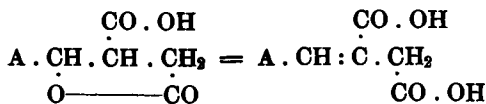
1) in kleiner Menge ein neutrales, durch Kohlensäureabspaltung gebildetes Lacton,



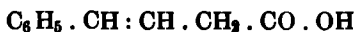
2) als Hauptproduct die mit dem Lacton isomere einbasische ungesättigte Säure



3) zwei mit der Paraconsäure isomere ungesättigte zweibasische Säuren, welche in Form ihrer Anhydride überdestillirten und von welchen die weitere Untersuchung gezeigt hat, dass sie die Homologen der Ita- und Citraconsäure sind:



Da das A in diesen Formeln immer das mit der Gruppe CHO verbundene Alkyl der Aldehyde ist und alle Aldehyde der aliphatischen, sowie die meisten der aromatischen Gruppe in gleicher Weise reagierten, so war uns die Möglichkeit zur Gewinnung einer grossen Zahl von ungesättigten ein- und zweibasischen Säuren gegeben. Die so gewonnenen einbasischen Säuren hielt ich von Anfang an für $\beta\gamma$ -ungesättigte. Ihre Hydrobromide gingen beim Kochen mit Wasser glatt in Lactone über, und die mit Benzaldehyd erhaltene Phenylcrotonsäure konnte nur eine $\beta\gamma$ -Säure von der Formel



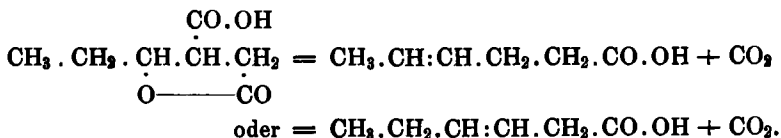
sein, aber als sich nun herausstellte, dass die mit Propionaldehyd gewonnene Säure identisch mit der Hydrosorbinsäure war und dass auch die synthetisch dargestellte Säure mit schmelzendem Kali Buttersäure und Essigsäure gab, was nicht mit der $\beta\gamma$ -Formel



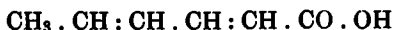
wohl aber mit der $\gamma\delta$ -Formel



in Einklang zu bringen war, da traten doch leise Zweifel wieder bei mir auf, ob meine Interpretation die richtige sei, ob die einbasischen Säuren nicht etwa $\gamma\delta$ -ungesättigte seien, und die Constitution der Phenylcrotonsäure deshalb als nicht maassgebend anzusehen sei, weil in diesem Falle die Bildung einer $\gamma\delta$ -ungesättigten Säure durch den Benzolring unmöglich gemacht wird. Bei der Aethylparaconsäure und den homologen Säuren war aber die Bildung einer $\gamma\delta$ -Säure fast ebenso leicht verständlich wie die einer $\beta\gamma$:



Diese Zweifel wurden noch dadurch unterstützt, dass ich für die Sorbinsäure, die sich in so vieler Hinsicht der Piperinsäure analog verhielt, die Constitution



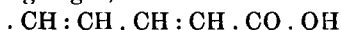
für ausserordentlich wahrscheinlich hielt. Aus einer so constituirten Säure aber sollte durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen die $\gamma\delta$ -ungesättigte Säure



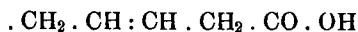
entstehen.

Um diese Zweifel zu beseitigen und Sicherheit über die Constitution der ungesättigten Säuren zu erhalten, wurde mit gewöhnlichem Aldehyd die Methylparaconsäure und aus dieser die ungesättigte Säure dargestellt. Ein Vergleich mit der länger bekannten $\gamma\delta$ -Säure, der Allylessigsäure, musste die Frage, um welche es sich handelte, entscheiden, und dieser Vergleich fiel zu Ungunsten der $\gamma\delta$ -Formel aus. Die neue Säure war in allen wesentlichen Eigenschaften von der Allylessigsäure verschieden, ging aber unter den gleichen Versuchsbedingungen wie diese in Valerolacton über. Sie konnte also nur eine $\beta\gamma$ -ungesättigte Säure sein.

Die eben erwähnte Schwierigkeit, die Bildung der $\beta\gamma$ -Hydro-sorbinsäure aus der Sorbinsäure zu erklären, welche in gleicher Weise schon viel früher, als ich die Hydropiperinsäure als eine $\beta\gamma$ -ungesättigte Säure erkannt hatte, an mich herangetreten war und mich viel beschäftigt hatte, wurde dann durch Baeyer's glänzende Untersuchungen, wie es scheint, beseitigt. Ganz unabhängig von meinen Arbeiten, hatte er ähnliche Verhältnisse bei den Hydro-terephthalsäuren und der Hydromuconsäure beobachtet und daraus den allgemeinen Schluss gezogen, dass die Kette



bei der Hydrirung in



übergehe. Es war das für mich gewissermaassen ein erlösendes Wort. Alle von mir so mühsam festgestellten Thatsachen harmonirten vollständig mit dieser Interpretation, so auffällig ein solcher Vorgang auch auf den ersten Blick erscheint.

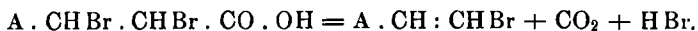
Nachdem nun so die aus den Paraconsäuren gebildeten Säuren als $\beta\gamma$ -ungesättigte erkannt waren, stand es fest, dass aus den Producten der Kalischmelze ein sicherer Rückschluss auf die Constitution der ungesättigten Säuren nicht gemacht werden kann, und das regte nun zu einer neuen Versuchsreihe an, welche dann auch mit vollkommener Klarheit gezeigt hat, weshalb man so zu unrichtigen Folgerungen gelangt. Doch bevor ich darauf eingehe, möchte ich ein paar Worte über die Ergebnisse der weiteren Vergleichung des chemischen Verhaltens der $\alpha\beta$ - und $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren sagen. Diese Versuche haben zu so scharfen Resultaten geführt, dass es heute leicht ist, nicht nur sofort zu entscheiden, welcher Klasse eine gegebene Säure angehört, sondern auch $\alpha\beta$ - und $\beta\gamma$ -Säuren in einem Gemenge neben einander zu erkennen und darin quantitativ die Menge jeder einzelnen zu bestimmen. Ausser dem bereits besprochenen, ganz verschiedenen Verhalten der Hydrobromide kommen vor allem folgende Verschiedenheiten in Betracht:

1. Schwefelsäuremethode: Beim Erwärmen mit einem Gemisch von gleichen Volumen reiner concentrirter Schwefelsäure und

Wasser bis auf den Siedepunkt des Gemisches (ca. 140°) und Umschütteln bei dieser Temperatur gehen die βγ-Säuren in wenig Minuten quantitativ in die isomeren Lactone über, während die αβ-Säuren ganz unverändert bleiben. Man verdünnt nachher mit Wasser, kocht einmal auf, lässt erkalten, extrahirt mit Aether Lacton und Säure, und trennt diese, indem man den Aetherrückstand mit Wasser übergießt, mit kohlessaurem Natrium bis zur bleibenden alkalischen Reaction versetzt, das Lacton mit Aether ausschüttelt und darauf durch Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit die αβ-ungesättigte Säure frei macht, welche dann mit Aether ausgeschüttelt oder im Dampfstrom abdestillirt wird. Es ist hier nicht der Ort, auf alle Einzelheiten einzugehen, die dabei zu beachten sind. In einer Abhandlung, welche sich bereits in den Händen der Redaction von Liebig's Annalen befindet, beschreibe ich das Verfahren genau. Hier möchte ich nur bemerken, dass diese Trennungsmethode uns bei unsern neuen Untersuchungen das wichtigste Hülfsmittel gewesen ist, ja dass ohne dieselbe diese Untersuchungen kaum möglich gewesen wären.

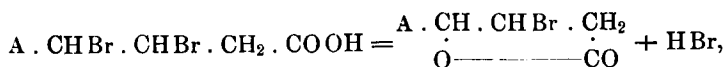
So glatt nun diese Methode bei den Säuren der Fettkörperreihe zum Ziel führt, so ist sie bei den aromatischen kaum anwendbar. Allerdings gehen die aromatischen βγ-Säuren dabei auch zunächst in die isomeren Lactone über, aber es entstehen daneben, in Folge von Condensationsreactionen auch saure Körper und auch die αβ-ungesättigten aromatischen Säuren unterliegen, wie die früher publicirten Versuche mit der Zimmtsäure und der Phenylmethacrylsäure beweisen, dem condensirenden Einfluss der Schwefelsäure.

2. Dibromide. Die aus den αβ-ungesättigten Säuren entstehenden αβ-Dibromsäuren geben beim Kochen mit Wasser oder in schwach alkalischer Lösung als Hauptproducte Kohlensäure und gebromte ungesättigte Kohlenwasserstoffe



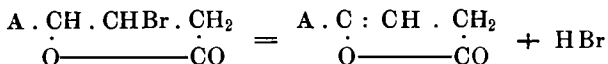
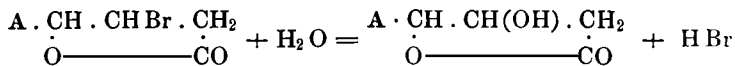
Daneben entstehen einfach gebromte ungesättigte Säuren, Bromoxysäuren und in einzelnen Fällen auch geringe Mengen von beständigen Dioxysäuren. Sie verhalten sich also vollkommen analog den Hydrobromiden der gleichen Säuren. Jedoch bedarf diese Zersetzung noch eines eingehenderen Studiums, als sie im Anfang unserer Untersuchungen gefunden hat.

Ganz anders aber verhalten sich die aus βγ-ungesättigten Säuren gebildeten βγ-Dibromsäuren. Unter den gleichen Versuchsbedingungen gehen sie zunächst in neutrale Bromlactone über



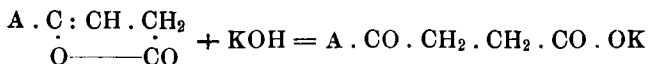
diese spalten bei fortgesetztem Kochen mit Wasser nochmals Brom-

wasserstoff ab und liefern neben einander neutrale Oxylactone und neutrale ungesättigte Lactone

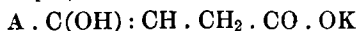


von welchen die ersteren beim Kochen in alkalischer Lösung in die Salze der entsprechenden $\beta\gamma$ -Dioxyssäuren übergehen, die ihrerseits beim Freiwerden aus ihren Salzen mit der allergrössten Leichtigkeit und in der Regel sofort wieder in Wasser und die neutralen Oxylactone zerfallen. Nur bei den aromatischen Säuren ist es gelungen, unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln, die unbeständigen Dioxyssäuren selbst zu isoliren.

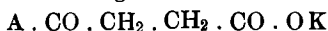
Die ungesättigten Lactone verwandeln sich beim Kochen mit Basen aber glatt in die Salze der entsprechenden sehr beständigen und leicht zu isolirenden γ -Ketonsäuren



und daraus ergibt sich wohl mit Gewissheit die für die ungesättigten Lactone angenommene Constitution, denn bei der normalen Salzbildung würden so die Salze von ungesättigten Oxyssäuren entstehen, welche das OH an einem ungesättigten Kohlenstoffatom gebunden enthalten. Es ist aber nur das Zutreffen einer in unzähligen Fällen gemachten Erfahrung, wenn Körper, welche

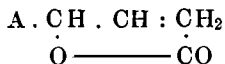


enthalten, sich in die beständigere Form

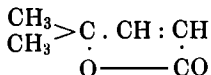


umlagern.

Wären die ungesättigten Lactone nach der Formel

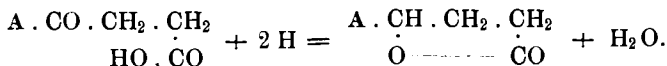


constituirt, so würden sie wohl mit Basen Salze bilden, aus welchen durch Säuren sie unverändert wieder abgeschieden werden könnten, was in der That bei dem früher beschriebenen Terelacton



der Fall zu sein scheint.

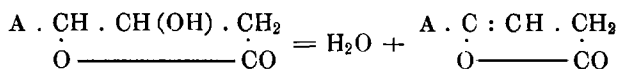
Aus den so gebildeten Ketonsäuren lassen sich durch Behandlung mit Natriumamalgam die einfachen Lactone gewinnen



Im Gegensatz zu den $\alpha\beta$ -Dibromsäuren findet also bei den entsprechenden $\beta\gamma$ -Verbindungen in keiner Phase der Zersetzung eine Abspaltung von Kohlenstoff statt.

3. Oxydation. Wir haben immer auf 1 Mol. der ungesättigten Säure 1 Mol. übermangansaures Kalium angewandt und die Reaction in stark verdünnter schwach alkalischer Lösung langsam bei 0° vor sich gehen lassen. Es ist aber trotzdem niemals möglich gewesen, die Bildung secundärer Producte, wie Aldehyde, Oxalsäure etc. dabei ganz auszuschliessen, allein diese beeinträchtigen nur die Ausbeute, stören indess bei der Isolirung der Hauptproducte in den allermeisten Fällen nur wenig. Diese Hauptproducte sind bei beiden Klassen von Säuren die Alkalisalze von Dioxysäuren, welche sich aber wieder ganz verschieden von einander verhalten. Während die aus den $\alpha\beta$ - ungesättigten Säuren gebildeten sehr beständige Körper sind und weder beim Kochen mit verdünnten Säuren, noch beim Erwärmen auf 100° in Lactone übergehen oder sonst wie verändert werden, spalten die aus den $\beta\gamma$ - ungesättigten Säuren entstandenen schon beim Freiwerden aus ihren Salzen Wasser ab und gehen in dieselben Oxy-lactone über, welche aus den Dibromiden derselben $\beta\gamma$ -Säuren erhalten werden. Da diese Oxy-lactone auch der alkalischen Lösung durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden, so können auf diese Weise gleichfalls $\alpha\beta$ - und $\beta\gamma$ - ungesättigte Säuren in einem Gemenge neben einander erkannt und ihre, freilich nicht in quantitativer Ausbeute entstehenden Oxydationsproducte doch quantitativ von einander getrennt werden.

Die Oxy-lactone, meistens sehr schön krystallisirende Körper, sind in der letzten Zeit ebenfalls genauer untersucht worden. Sie spalten bei langsamer Destillation glatt Wasser ab und gehen in ungesättigte Lactone über

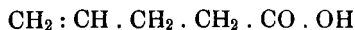


welche mit Basen ebenfalls in die Salze von γ -Ketonsäuren übergehen und identisch mit den aus den $\beta\gamma$ -Dibromsäuren entstehenden sind, aber sich aus den Oxy-lactonen viel bequemer isoliren und rein darstellen lassen.

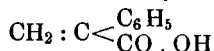
Im Anschluss an diese Untersuchungen wurde auch die Allyl-essigsäure, die einzige mir zugängliche $\gamma\delta$ - ungesättigte Säure untersucht. Bei allen angeführten Reactionen zeigte sie ein den $\beta\gamma$ -Säuren so analoges Verhalten, dass auf diese Weise kein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal aufgefunden werden konnte. Nachher werde ich auf eine sehr charakteristische Verschiedenheit zurückkommen.

Die $\gamma\delta$ - ungesättigten Säuren harren noch der eingehenden Untersuchung, die indess erst dann möglich sein wird, wenn wir über eine

Methode disponiren, derartige Säuren darzustellen. An einer solchen Methode fehlt es bis jetzt und an einer einzigen Säure lässt sich nicht das gesetzmässige Verhalten einer Körpergruppe studiren. Es könnte ja z. B. bei der Allylessigsäure



der Umstand, dass schon das erste Kohlenstoffatom der Kette ungesättigt ist, dass sie eine doppelt gebundene Gruppe CH_2 enthält, die Reactionen wesentlich beeinflussen, denn dass ein solcher Einfluss sich bemerkbar macht, zeigt z. B. die Atropasäure



welche im Gegensatz zu der isomeren Zimmtsäure und fast allen von uns untersuchten $\alpha\beta$ - ungesättigten Säuren mit Bromwasserstoff als Hauptproduct die α -gebromte Säure giebt.

Giebt es nun ungesättigte Säuren, bei denen die doppelte Bindung von dem Carboxyl noch weiter entfernt ist, als bei der Allylessigsäure?

M. H. ich kenne keine. Wohl ist es mir bekannt, dass wiederholt derartige Formeln aufgestellt sind, wie z. B. bei der Undecylen-säure, welche nach Krafft, Brunner und Nördlinger nach der Formel



constituirt sein soll, aber es sind keine Thatsachen bekannt, welche mir derartige Formeln auch nur wahrscheinlich machen könnten.

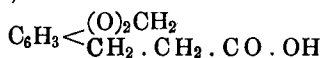
Eine andere Frage ist die, ob diese so ausserordentlich charakteristischen Unterscheidungsmerkmale der beiden Klassen von ungesättigten Säuren auch noch für die sehr kohlenstoffreichen gelten. Ich kann diese Frage nicht beantworten, denn meine eigenen Erfahrungen erstrecken sich in der aliphatischen Reihe nicht über die ungesättigten Säuren mit C_{10} hinaus. Bei diesen aliphatischen und bei allen von uns untersuchten aromatischen Säuren gelten sie ausnahmslos, wenn man aber die Arbeiten von Saytzeff über die Oelsäure und Eruca-säure und deren Isomeren liest, so kann man fast geneigt sein, die obige Frage mit »nein« zu beantworten.

Ich habe vorhin schon bemerkt, dass die Resultate der Kalischmelze bisweilen in auffallendem Widerspruch mit der auf andere Weise ermittelten Constitution der ungesättigten Säure stehen. Die Annahme, dass das Molekül der ungesättigten Säure an einer anderen Stelle, als der der doppelten Bindung gespalten werden sollte, hielt ich aber für so unwahrscheinlich, dass ich nothwendig auf den Gedanken kommen musste, ob nicht unter dem Einfluss des Alkalis vor der Spaltung eine Verschiebung der doppelten Bindung stattfindet. Eine derartige Umlagerung war ja nicht neu. Schon im Jahre 1882 hatte ich in Verbindung mit Buri zufällig die Beobachtung gemacht, dass bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die Piperinsäure

unter gewissen Verhältnissen neben der länger bekannten Hydropiperinsäure, eine isomere viel höher schmelzende Säure, der wir das Präfix β - gaben, entstehen kann und wir erkannten dann bald, dass diese neue Säure nur gebildet wird, wenn die Einwirkung des Wasserstoffs in der Wärme und in stark alkalischer Lösung stattfindet, dass dagegen ausschliesslich die gewöhnliche Hydropiperinsäure und keine Spur der neuen β -Säure entsteht, wenn während der Reduction das gebildete Alkali beständig mit Salzsäure neutralisirt wird. Diese Thatsache legte den Gedanken nahe, dass es die freie Natronlauge sei, welche die zuerst gebildete α -Säure in die isomere β -Säure umwandle und wirklich konnten wir durch blosses Erwärmen der reinen α -Säure mit 10 procentiger Natronlauge diese zu einem grossen Theil in die isomere β -Säure überführen. Selbstverständlich interessirte es mich, als wir diese so leicht verlaufende und ganz ohne Analogie dastehende Umlagerung beobachtet hatten, den Vorgang genauer zu erforschen und zu dem Zwecke zunächst festzustellen, in welcher Beziehung die beiden isomeren ungesättigten Säuren zu einander stehen. Diese Untersuchung, die zuerst mit Weinstein und dann mit Regel ausgeführt wurde, führte zu dem Resultate, dass die länger bekannte Hydropiperinsäure sich durchaus wie eine $\beta\gamma$ -ungesättigte Säure verhält, dass dagegen in der isomeren Säure, in die sie durch Natronlauge übergeführt wird, die doppelte Bindung sich höchst wahrscheinlich in der $\alpha\beta$ -Stelle befindet.

Zu diesem Schlusse führten vor allem die Ergebnisse der von Regel ausgeführten Oxydationsversuche. Als ich dieselben veranlasste, vermuthete ich keineswegs, dass sie ohne Abspaltung von Kohlenstoff stattfinden würden, mein Gedanke war vielmehr, dass die beiden Säuren, ähnlich wie Weinstein es bereits bei der Monobrom- β -hydropiperinsäure beobachtet hatte, an der Stelle ihrer doppelten Bindung gespalten werden würden und dass man, wenn diese Sprengung der Kette an verschiedenen Stellen stattfände, aus der Zusammensetzung des oxydirten Hydropiperinsäure-Restes einen Rückschluss auf den Ort der doppelten Bindung im Molekül der beiden isomeren Säuren würde machen können. Die Versuche führten aber zu einem weit einfacheren, die Frage, um welche es sich handelte, noch schärfer entscheidenden Resultate, indem sie zunächst zeigten, dass bei der erforderlichen Vorsicht auch so complicirt zusammengesetzte Säuren, wie die Hydropiperinsäuren ohne jegliche Kohlenstoff-Abspaltung oxydirt werden können und dabei durch einfache Anlagerung von Hydroxyl an die beiden ungesättigten Kohlenstoffatome in gesättigte Dioxysäuren übergeführt werden. Das war dieselbe Reaction, welche Kekulé und Anschütz bei der Wiederholung der Versuche von Tanatar, bei der Oxydation der Fumarsäure und Maleinsäure beobachtet hatten. Ein Vergleich der beiden aus den isomeren Hydro-

piperinsäuren gebildeten Dioxysäuren wies sofort auf die verschiedene Constitution derselben hin. Die aus der länger bekannten α -Hydropiperinsäure gebildete Dioxysäure war nur in ihren Salzen beständig und schon beim Freiwerden aus diesen spaltete sie Wasser ab und ging in ein neutrales Oxylacton über. Sie musste danach das eine Hydroxyl in der γ -Stellung enthalten. Die isomere, aus der β -Hydropiperinsäure gebildete Dioxysäure aber war vollkommen beständig und zur Lactonbildung nicht befähigt, sie konnte deshalb die Hydroxyle nur in der $\alpha\beta$ -Stelle enthalten und das wurde auch noch dadurch bestätigt, dass als secundäres Oxydationsproduct ein meiner anfänglichen Vermuthung entsprechender oxydirter Hydropiperinsäurerest, die Piperopropionsäure,



aufgefunden wurde, zu dessen Bildung die Sprengung der Kette an der $\alpha\beta$ -Stellung nothwendig gewesen war.

Die Wichtigkeit der Resultate dieser Oxydationsversuche für die Unterscheidung der ungesättigten Säuren überhaupt war mir natürlich sofort klar. Die Methode wurde nun bei einfacheren Säuren von bereits festgestellter Constitution geprüft und sie erwies sich, wie ich schon vorhin angeführt habe, als eines der besten Hilfsmittel zur Erkennung der Constitution der ungesättigten Säuren.

Es ist mir selbst interessant, bei dem Rückblick auf den Verlauf dieser vieljährigen Untersuchung zu sehen, dass die Piperinsäure, welche den ersten Anstoss zu denselben gegeben hatte, auch im Verlaufe derselben noch von grosser Bedeutung war, dass ich eigentlich, ohne dass ich es gerade beabsichtigte, mehrere der wichtigsten Erscheinungen bei ihr und ihren nächsten Abkömmlingen zuerst beobachtete und diese dann nachher bei dem Studium der einfacher constituirten Verbindungen als ganz allgemein stattfindende Reactionen erkannte. Das Sprichwort *on revient toujours à ses premiers amours* hat sich auch hier bestätigt.

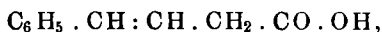
Ganz besonders war dieses auch in Betreff der eben besprochenen Umlagerung beim Erwärmen mit Natronlauge der Fall. Es war wahrscheinlich, dass die gleiche Verschiebung der doppelten Bindung aus der $\beta\gamma$ - in die $\alpha\beta$ -Stellung auch bei anderen $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren eintreten würde und dass darin die Ursache der sonst unverständlichen Ergebnisse der Kalischmelze bei der Hydrosorbinsäure und der Brenzterebinsäure liege.

Zunächst wurde deshalb die Hydrosorbinsäure genau in der gleichen Weise wie früher die Hydropiperinsäure mit 10 procentiger Natronlauge gekocht und gleich der erste Versuch bestätigte meine Vermuthung. Ein grosser Theil der flüssigen, auch unter 0° nicht erstarrenden Hydrosorbinsäure war in eine neue prächtig krystallisi-

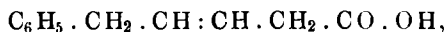
rende und erst bei 33° schmelzende isomere Säure umgewandelt, welche von Schwefelsäure nicht angegriffen wurde und sich mittels derselben in der vorhin beschriebenen Weise leicht von der unverändert gebliebenen Hydrosorbinsäure trennen und rein darstellen liess.

Der Erfolg dieses Versuches veranlasste mich dann eine grössere Anzahl von aliphatischen und aromatischen $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren der gleichen Behandlung zu unterwerfen und alle ausnahmslos wandelten sich dabei in isomere Säuren um, so dass ich heute zu der Behauptung berechtigt zu sein glaube, dass es eine allgemein gültige Eigenschaft der $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren ist, sich beim längeren Kochen mit Natronlauge in isomere Säuren umzulagern.

Nur bei einer einzigen Säure, der $\beta\gamma$ -Phenylcrotonsäure,



stiessen wir auf eine ausserordentlich grosse Widerstandsfähigkeit. Die Umlagerung fand auch hier statt, aber es bildeten sich so geringe Mengen der neuen Säure, dass wir sie erst nachweisen und isoliren konnten, nachdem wir sie auf eine indirecte Weise, durch Destillation der neben ihr beim Kochen mit Natronlauge in grösserer Menge gebildeten Phenyl- β -oxybuttersäure, bereitet und ihre Eigenschaften und Unterschiede von der $\beta\gamma$ -Phenylcrotonsäure erkannt hatten. Zweifellos hat diese, im Vergleich mit den andern $\beta\gamma$ -Säuren, ungewöhnlich grosse Beständigkeit der Phenylcrotonsäure darin ihre Ursache, dass das ungesättigte Kohlenstoffatom direct in den Benzolring eingefügt ist, denn schon die nächste homologe aromatische Säure die Phenyl- $\beta\gamma$ -pentensäure,

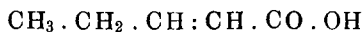


geht bei der gleichen Behandlung so ausserordentlich leicht in die isomere Säure über, dass man, genau wie bei der Hydropiperinsäure, immer ein Gemenge der $\beta\gamma$ -Säure mit ihr erhält, wenn bei der Darstellung der ersteren Säure aus der Cinnamylacrylsäure das Natriumamalgam in warmer und stark alkalischer Lösung einwirkt.

Die so gewonnenen neuen Säuren unterscheiden sich von den $\beta\gamma$ -Säuren, aus welchen sie entstanden sind, durch einen höheren Schmelzpunkt — wir haben sie sämmtlich in festem und krystallisirtem Zustand erhalten, während die isomeren aliphatischen $\beta\gamma$ -Säuren sogar unter 0° flüssig bleiben — und durch einen um nahezu 8° höher liegenden Siedepunkt. Die einzige Ausnahme bildete die aus der Phenylcrotonsäure entstandene Säure, welche schon bei 65° d. i. 21° niedriger als die Phenylcrotonsäure schmilzt. Mit Brom und Bromwasserstoff liefern die neuen Säuren feste und meistens sehr schön krystallisirende Additionsproducte, von denen die Mehrzahl auch krystallographisch untersucht werden konnte. Diese sind in allen ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften durchaus verschieden von

den aus den isomeren $\beta\gamma$ -Säuren unter den gleichen Versuchsbedingungen entstehenden isomeren Körpern.

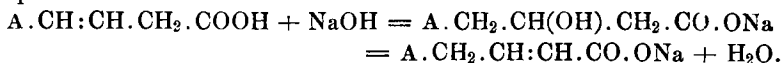
Wie vorhin bemerkt, hatten schon bei der Hydropiperinsäure die Versuche mich zu der Annahme geführt, dass diese merkwürdige Umlagerung in einer Verschiebung der doppelten Bindung aus der $\beta\gamma$ - in die $\alpha\beta$ -Stelle bestehe. Die genaue Untersuchung der neu erhaltenen Säuren bestärkte mich in dieser Ansicht. Sie besitzen alle die vorhin aufgezählten charakteristischen Merkmale, welche die $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren so deutlich von den $\beta\gamma$ -Isomeren unterscheiden, ihre Hydrobromide geben beim Kochen mit Wasser keine Spur eines Lactons, sondern spalten sich in Kohlensäure, Bromwasserstoff und ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter gleichzeitiger Bildung von beständigen β -Oxysäuren und Regenerirung der ungesättigten Säuren. Von Schwefelsäure, die die $\beta\gamma$ -Säuren so leicht und vollständig in die γ -Lactone umwandelt, werden sie gar nicht angegriffen und bei der Oxydation liefern sie beständige, zur Bildung von Oxylactonen ganz unfähige Dioxysäuren. Es ist mir mehrmals von anderer Seite die Ansicht ausgesprochen worden, die neuen Säuren könnten auch geometrisch isomere $\beta\gamma$ -Säuren sein und ihre abweichenden chemischen Eigenschaften von der verschiedenen Lagerung im Raume abhängig sein. Bei den $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren treten uns ja Isomerieverhältnisse entgegen, die bei dem jetzigen Stande der wissenschaftlichen Theorie am einfachsten in der angegebenen Weise erklärt werden können, aber es ist mir nicht möglich, einzusehen, dass unter solchen verschiedenen Lagerungsverhältnissen die $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren alle bisher nur bei $\alpha\beta$ -Säuren beobachteten Eigenschaften annehmen können. Trotzdem wünschte ich, diese Frage noch entscheidender zu beantworten. Das war nur möglich durch den directen Vergleich der durch Umlagerung der $\beta\gamma$ -Säuren entstandenen Säuren mit solchen $\alpha\beta$ -Säuren, welche durch synthetische Reactionen hergestellt waren und über deren Constitution ihre Bildung keinen Zweifel liess. Leider waren alle unsere durch Umlagerung erhaltenen Säuren neue, bisher nicht bekannte Körper und synthetische Methoden zur Gewinnung von $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren stehen uns bis jetzt nur in sehr beschränktem Maasse zur Disposition. Eine derartige Reaction war aber vor längerer Zeit von Komnenoš beschrieben. Er hatte durch die Condensation von Paraldehyd mit Malonsäure die gewöhnliche Crotonsäure und in analoger Weise bei Anwendung von Propionaldehyd die homologe $\alpha\beta$ -Pentensäure,



erhalten, welche er unter dem Namen Propylidenessigsäure beschrieben hat und welche nachher in derselben Weise wiederholt von anderen Chemikern dargestellt worden ist. Zum Vergleich mit dieser

Säure brauchten wir nur die $\beta\gamma$ -Pentensäure, welche wir früher durch trockne Destillation der Methylparaconsäure erhalten hatten, mit Natronlauge umzulagern. Der Versuch wurde in gewohnter Weise ausgeführt und ergab eine leicht und vollständig krystallisierende Säure, deren Schmelzpunkt bei 10^0 lag und die durch die Krystallisationsfähigkeit ihres Dibromids und besonders auch ihres Hydromids ausgezeichnet gut charakterisirt war. Nicht so leicht, wie es auf den ersten Blick scheinen könnte, war aber der Vergleich dieser Säure mit der Propylidenessigsäure von Komnenos, welche nach seinen Angaben und denjenigen anderer Chemiker ganz andere Eigenschaften haben sollte. Die Versuche mussten wiederholt werden und dabei ergab sich, dass bei der Condensation von Propionaldehyd mit Malonsäure nach dem von Komnenos angegebenen Verfahren in Wirklichkeit eine Säure gebildet wird, welche in jeder Hinsicht mit der durch Umlagerung der $\beta\gamma$ -Pentensäure erhaltenen identisch ist, dass diese aber weder Komnenos, noch irgend einer der Chemiker, welche sich nachher mit der Reaction beschäftigt hatten, auch nur in annähernd reinem Zustande unter Händen gehabt hatte, weil bei der Reaction immer zugleich eine nicht unbeträchtliche Menge der isomeren $\beta\gamma$ -Säure entsteht. Es war schliesslich wieder die vorzügliche Schwefelsäure-Methode, durch welche wir einen klaren Einblick in die Verhältnisse erlangten und die uns die Reindarstellung der $\alpha\beta$ -Säure aus dem Gemenge ermöglichte.

Durch diesen Identitätsnachweis war der letzte Zweifel beseitigt. Die neuen Säuren sind sicher $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren und beim Kochen der $\beta\gamma$ -Säuren mit Natronlauge findet eine Verschiebung der doppelten Bindung statt. Die Frage, ob diese direct oder indirect erfolgt, hat mich viel beschäftigt und sie hat sehr eingehende Studien veranlasst, welche einen ganz unerwarteten Einblick in diese Art von Umlagerungen ermöglichten. Schon bei der Beschreibung der ersten Versuche mit der Hydropiperinsäure hatte ich darauf hingewiesen, dass die Verschiebung der doppelten Bindung am leichtesten verständlich sei, wenn man annehme, dass sich intermediär eine β -Oxysäure bilde und diese dann wieder Wasser abspalte:



Damals hatten wir eine solche Oxysäure selbst nicht aufgefunden, aber bei allen unseren neueren Versuchen zeigte es sich, dass beim Kochen der $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren sich ganz ausnahmslos solche Oxysäuren bilden. Diese liessen sich, da sie mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und grösstentheils gut krystallisierende Körper sind, leicht isoliren und rein darstellen. Sie waren zur Lactonbildung ungeeignet und erwiesen sich in allen Fällen als identisch mit den

aus den Hydrobromiden der $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren beim Kochen mit Wasser gebildet.

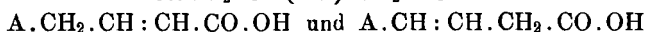
Ein Theil der $\beta\gamma$ -Säuren wird also in die β -Oxysäuren umgewandelt.

Die so erhaltenen ganz reinen β -Oxysäuren wurden dann für sich allein mit 10proc. Natronlauge gekocht. Sie spalteten dabei in der That Wasser ab und gingen theilweise in die $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren über.

Man könnte glauben, es sei durch diese beiden Thatsachen bewiesen, dass der Process in der eben angegebenen Weise verlaufe, allein die Sache ist nicht ganz so einfach, denn es haben uns directe Versuche gezeigt, dass auch die reinen $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren beim Kochen mit Natronlauge unter den gleichen Versuchsbedingungen und zwar meistens mit besonderer Leichtigkeit in die gleichen β -Oxysäuren übergehen. Das macht es aber unmöglich, zu bestimmen, ob die Bildung der β -Oxysäuren oder die der $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren der primäre Process ist.

Der Uebergang der β -Oxysäuren in die $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren ist also ein umkehrbarer Process, aber er ist nicht der einzige. Beim Kochen der β -Oxysäuren mit Natronlauge entstehen nicht ausschliesslich die $\alpha\beta$ -, sondern es bilden sich immer daneben auch gewisse Mengen der $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren.

Es findet also beim Kochen der $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren mit Natronlauge beständig Bildung der entsprechenden β -Oxysäuren, gleichgiltig ob direct oder aus vorher entstandenen $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren, und daneben die Spaltung dieser Oxysäuren in Wasser und die beiden ungesättigten Säuren statt. Eine nothwendige Folge davon ist, dass sich nach einer gewissen Zeit ein Grenzverhältniss zwischen den drei Säuren



herstellen muss, welches bei fortgesetztem Kochen nicht mehr geändert werden kann.

Die Umlagerung der $\beta\gamma$ -Säuren kann demnach niemals eine vollständige werden; das Product muss immer schliesslich noch unveränderte $\beta\gamma$ -Säure enthalten und das beweisen alle unsere Versuche, bei denen das Kochen zuweilen viele Tage fortgesetzt wurde.

Verhält sich die Sache aber so, so müssen auch die reinen $\alpha\beta$ -Säuren beim Kochen mit Natronlauge zu einem gewissen Theile in die isomeren $\beta\gamma$ -Säuren umgewandelt werden und das haben wir ebenfalls in mehreren Fällen mit Sicherheit constatiren können.

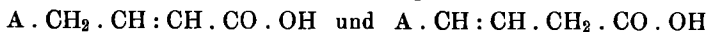
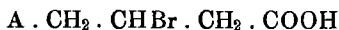
Es ist gewiss eine dankbare, wengleich mühsame Aufgabe, diese Grenzverhältnisse und ihre Abhängigkeit von der Concentration der Natronlauge und anderen Versuchsbedingungen genauer zu stu-

diren. Unsere Versuche zeigen nur den Weg, auf welchem das möglich ist. Wir haben in den meisten Fällen die Mengen der gebildeten Oxysäuren und die der beiden ungesättigten Säuren quantitativ ermittelt, aber die Versuche sind nicht derartig angestellt, dass sie uns Aufschluss darüber geben, ob und in welchen Fällen das Grenzverhältniss wirklich erreicht worden ist.

Die γ -Oxysäuren spielen bei diesen Umwandlungen keine Rolle. Sie bilden sich weder aus den $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren, noch aus den β -Oxysäuren beim Kochen mit Natronlauge. Wir haben regelmässig darauf untersucht, aber nach dem Ansäuern etc. niemals auch nur Spuren von Lactonen erhalten.

Die β -Oxysäuren gehen indes nicht nur, wenn sie unter dem Einfluss der siedenden Natronlauge Wasser abspalten, sondern auch bei der trockenen Destillation in die beiden isomeren ungesättigten Säuren über. Ich war sehr überrascht, als mir das zum ersten Male und noch dazu bei einer Säure mit hohem Mol.-Gewicht, bei der Phenyl- β -oxybuttersäure entgegentrat und als ich zugleich erkannte, dass ein Theil der Oxysäure und bei rascher Destillation sogar ein grosser Theil ohne Zersetzung mit überdestillirt. Nachher hat sich herausgestellt, dass das allgemeine Eigenschaften der β -Oxysäuren sind. Eine Umlagerung der β - in die γ -Oxysäure resp. deren Lacton findet auch bei der trocknen Destillation nicht statt.

Es ist interessant, dass sich den β -Oxysäuren analog auch die β -gebromten Säuren verhalten. Wie bei jenen das austretende Hydroxyl das Wasserstoffatom sowohl dem β -, wie dem γ -Kohlenstoffatom entzieht, so tritt, wenn die gebromten Säuren beim Kochen mit Wasser in die ungesättigten Säuren zurückgeführt werden, das Bromatom gleichzeitig mit einem Wasserstoffatom bald des β -, bald des γ -Kohlenstoffatoms aus, und es entstehen beide ungesättigten Säuren neben einander:



aber in quantitativer Beziehung tritt die Bildung der $\beta\gamma$ -ungesättigten Säure immer sehr zurück gegen die der $\alpha\beta$ -.

Nachdem diese Verhältnisse klargestellt waren, erschien es von grossem Interesse, zu wissen, wie sich ungesättigte Säuren, bei welchen die doppelte Bindung noch weiter vom Carboxyl entfernt war, beim Kochen mit Natronlauge verhalten würden. Es stand mir, wie zu den vorhin erwähnten Versuchen, nur eine einzige derartige Säure, die $\gamma\delta$ -Pentensäure (Allylessigsäure) zur Verfügung. Auf diese war die siedende Natronlauge so gut wie ohne Einwirkung, und selbst als die Concentration derselben verdoppelt und das Kochen sehr lange fortgesetzt war, konnte nahezu die ganze angewandte Menge der Säure unverändert wieder gewonnen werden. Es war auch keine nachweis-

bare Menge einer Oxysäure entstanden. Auf den ersten Blick kann das überraschend erscheinen, und ich gestehe, dass ich bei Anstellung des Versuches eine zweimalige Verschiebung der doppelten Bindung d. h. eine Umwandlung der $\gamma\delta$ -Säure in die $\alpha\beta$ -Säure erwartet hatte. Dass diese nicht eintritt, macht es einigermaassen wahrscheinlich, dass die Umlagerung der $\beta\gamma$ -Säuren durch die vorherige Bildung von Oxysäuren bedingt ist, denn wenn das der Fall ist, kann ein analoger Process bei einer $\gamma\delta$ -ungesättigten Säure gar nicht stattfinden. Die Versuche mit den $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren zeigen, dass das γ -Kohlenstoffatom unter den Versuchsbedingungen gar keine Neigung hat, sich zu hydroxyliren. Niemals entsteht beim Kochen mit Natronlauge auch nur eine Spur der γ -Oxysäure, die ja wegen ihres Ueberganges in Lacton so ausserordentlich leicht erkennbar ist und, wenn man darauf prüft, nicht übersehen werden kann. Man könnte glauben, dass die γ -Oxysäuren unbeständiger sind und beim Kochen mit Natronlauge in die isomeren β -Oxysäuren übergehen, allein das ist nicht der Fall, denn directe Versuche zeigten mir, dass man auch nach sehr langem Kochen der Lactone mit 10procentiger Natronlauge diese nachher quantitativ zurückgewinnen kann. Die γ -Oxysäuren sind demnach unter den Versuchsbedingungen beständig.

Wenn also der Umlagerung einer ungesättigten Säure die Anlagerung von Wasser voraufgehen muss, so könnte aus einer $\gamma\delta$ -Säure allerdings eine γ -Oxysäure gebildet werden, aber damit wäre der Process zu Ende, eine isomere ungesättigte Säure könnte nicht entstehen. Dass bei der Allylessigsäure auch die Bildung der γ -Oxysäure ausbleibt, bestätigt nur von Neuem die aus den anderen Versuchen sich ergebende geringe Neigung oder Unfähigkeit des γ -Kohlenstoffatoms, beim Kochen der Säuren mit Natronlauge Hydroxyl zu binden.

So verständlich diese Betrachtungen auch das indifferente Verhalten der $\gamma\delta$ -Säure machen, so scheint mir doch Vorsicht geboten, und ich wage nicht aus diesem einen Falle den allgemeinen Schluss zu ziehen, dass alle $\gamma\delta$ -Säuren gegen Natronlauge beständig sind. Das würde der erste scharfe Unterschied im chemischen Verhalten der $\gamma\delta$ - und $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren sein.

Bei den ungesättigten Säuren kommen aber auch Isomerieverhältnisse vor, welche, wie es scheint, nicht durch eine verschiedene Lage der doppelten Bindung veranlasst sind, wie die zwischen den beiden Crotonsäuren, zwischen Angelicasäure und Tiglinsäure, Isomerieverhältnisse, deren Ursache man in den letzten Jahren in räumlichen Verschiedenheiten erblickt hat. Es war von Interesse, auch bei diesen den Einfluss der siedenden Natronlauge kennen zu lernen. Ich habe nach dieser Richtung die Angelica- und Tiglinsäure genauer untersucht. Dabei zeigte sich sofort, dass hier ganz andere Verhältnisse

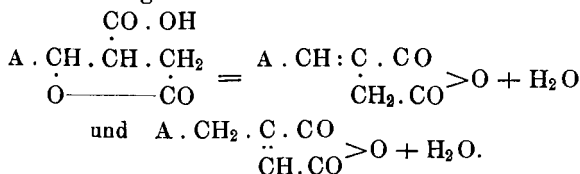
obwalten, als zwischen den $\beta\gamma$ - und $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren. Die Angelicasäure geht allerdings dabei in Tiglinsäure über, aber diese Umwandlung erfolgt ausserordentlich langsam; die Säure ist ungleich beständiger als alle von uns untersuchten $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren. Nach 20stündigem Kochen mit 10procentiger Natronlauge waren noch nicht einmal 5 pCt. derselben in Tiglinsäure verwandelt. Erst als die Concentration der Natronlauge verdoppelt und dadurch — was mir wesentlich zu sein scheint — die Temperatur des siedenden Gemisches beträchtlich erhöht wurde, erfolgte die Umwandlung etwas rascher, aber sie war auch nach 20stündigem Kochen noch recht unvollständig.

Was diese Umlagerung aber so augenscheinlich von den vorher besprochenen unterscheidet, ist

1) dass sie ohne gleichzeitige Bildung einer Oxysäure verläuft; wenigstens gelang es mir nicht, aus dem Reactionsproduct auch nur eine Spur davon zu gewinnen, und

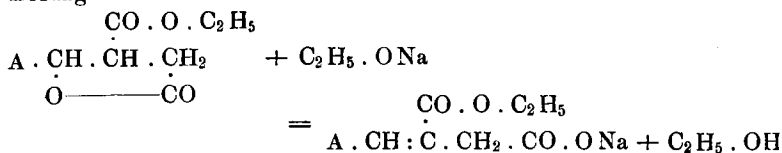
2) dass der Process kein umkehrbarer ist, denn die Tiglinsäure liefert bei der gleichen Behandlung keine Angelicasäure.

Mit den zweibasischen ungesättigten Säuren habe ich mich bis jetzt weniger beschäftigt als mit den einbasischen, aber so weit meine Versuche reichen, hat sich immer ergeben, dass bei ihnen die gleichen gesetzmässigen Beziehungen herrschen, wie bei den einbasischen. Von besonderem Interesse war hier für mich das Isomerieverhältniss zwischen Maleinsäure und Fumarsäure, zwischen Ita-, Citra- und Mesaconsäure, und von Beginn dieser Untersuchungen über die ungesättigten Säuren bis zu diesem Tage habe ich mich damit immer wieder beschäftigt. Auch hier hoffte ich zu neuen Gesichtspunkten zu gelangen, wenn ich nicht mehr auf die Anfangsglieder der Reihe allein angewiesen war, sondern ein grösseres Untersuchungsmaterial mir zur Disposition stehe. Das war verhältnissmässig leicht zu beschaffen. Ich habe schon vorhin kurz bemerkt, dass die durch Condensation der Aldehyde mit Bernsteinsäure entstehenden Lactonsäuren bei ihrer Destillation neben Lactonen und den einbasischen $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren regelmässig die Anhydride der mit den Lactonsäuren isomeren zweibasischen ungesättigten Säuren liefern, welche mit der Ita- und Citraconsäure homolog sind:



Bequemer und namentlich vollständiger liess sich diese Umwandlung der Lactonsäuren in die isomeren ungesättigten Säuren in

der einfachen Weise ausführen, die wir früher bei der Terebinsäure (Dimethylparaconsäure) zuerst beobachteten, nämlich durch kurzes Erwärmen der Ester derselben mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung



und Verseifung der gebildeten Natriumsalze der sauren Ester.

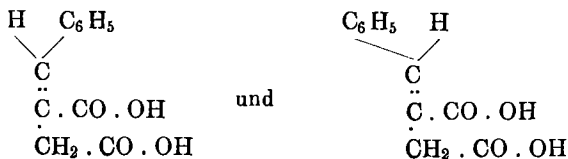
Auf diese Weise haben wir in den letzten Jahren eine ziemlich grosse Zahl von Homologen der Itaconsäure dargestellt und diese in die entsprechenden Citra- und Mesaconsäuren umgewandelt. Im Allgemeinen kehrten beim Vergleich der drei Isomeren dieselben Verhältnisse in den physikalischen Eigenschaften und im chemischen Verhalten, die die Anfangsglieder zeigen, auch bei den Homologen wieder und sie liessen sich auch ebenso wie jene in einander überführen. Von grösserem Interesse als diese Ergebnisse waren aber diejenigen, welche wir erhielten, als das Verhalten dieser isomeren Säuren gegen siedende Natronlauge studirt wurde. Die Versuche wurden wie bei den einbasischen Säuren ausgeführt und das allgemeine Resultat war, dass hier ähnliche umkehrbare Umlagerungen stattfinden, wie bei jenen, und dass aus diesem Grunde es ganz gleich ist, ob man in einer Gruppe von isomeren Säuren von der Ita-, Citra- oder Mesaconsäure ausgeht. Wird das Kochen genügend lange fortgesetzt, so ist das Endproduct qualitativ und quantitativ das gleiche. Bei den einfachsten Säuren, der Ita-, Citra- und Mesaconsäure, ist die letztere Säure die beständigste, die beiden andern Säuren wandeln sich in sie um, aber sie selbst geht zum Theil wieder in die Itaconsäure über. In Folge davon muss das Endproduct ein Gemenge von vorwiegend Mesaconsäure mit Itaconsäure sein. Bei unsern Versuchen lag der Gehalt an Mesaconsäure in dem Endproduct zwischen 75 und 83 pCt., der Rest war Itaconsäure.

Anders aber verhalten sich die homologen Säuren. Bei ihnen erwies sich nicht die Mesaconsäure, sondern die Itaconsäure als die beständigere und das Endproduct bestand deshalb, wieder gleichgültig von welcher der drei Säuren man ausgegangen war, hauptsächlich (70—90 pCt.) aus der Itaconsäure, in einzelnen Fällen, wie z. B. bei den phenylsubstituirtten Säuren enthielt es auch noch geringe Mengen (etwa 5 pCt.) der Mesaconsäure, in andern fehlte diese, ebenso wie die Citrasäure, gänzlich. Interessant bei diesen Versuchen aber war, dass das Endproduct eine neue vierte Isomere enthielt, welche sich aus der Itasäure beim Kochen mit Natronlauge bildet und deshalb in gleicher Weise auch aus den beiden isomeren Säuren erhalten wird.

Von dieser neuen Klasse von Säuren, welche ich als Aticonsäuren bezeichnet habe, sind bis jetzt nur die Phenyl- und die Dimethylaticonsäure eingehend untersucht worden, bei einigen anderen ist das Studium begonnen, aber noch nicht abgeschlossen. In ihren physikalischen Eigenschaften stehen die Aticonsäuren zu den Itaconsäuren in der gleichen Beziehung wie die Citra- zu den Mesasäuren, sie sind leicht löslich in Wasser, und auch in allen anderen Lösungsmitteln viel leichter löslich als die entsprechenden Itaconsäuren, sie schmelzen niedriger als diese und zerfallen über ihrem Schmelzpunkt in Wasser und selbstständige Anhydride, aus welchen sie regenerirt werden können. Mit Wasserstoff geben sie dieselben gesättigten zweibasischen Säuren, wie die drei anderen Isomeren. Beim Kochen mit Natronlauge gehen sie grösstentheils wieder in die Itaconsäuren zurück, so dass auch sie bei genügend langem Kochen qualitativ und quantitativ das gleiche Endproduct, wie die drei anderen isomeren Säuren liefern.

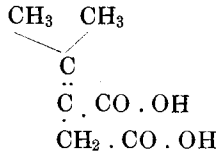
Das Studium der Aticonsäuren ist ganz aussergewöhnlich schwierig, weil sie sich immer nur in kleiner Menge (höchstens 10 pCt.) bilden und ihre vollständige Trennung von den Itaconsäuren einen sehr grossen Aufwand von Geduld und Ausdauer erfordert, denn die Eigenschaften dieser werden, so lange sie mit den Aticonsäuren zusammen sind, ausserordentlich beeinflusst und es sind namentlich ihre Löslichkeitsverhältnisse in Aticonsäurelösungen ganz andere als in den reinen Lösungsmitteln. Ausserdem aber ist auch der Gleichgewichtszustand im Molekül der Aticonsäuren unter gewissen, sehr einfachen Verhältnissen, ein ungewöhnlich labiler.

Es ist hier nicht der Ort, auf Einzelheiten einzugehen. Ich möchte Ihnen nur kurz noch die theoretischen Gesichtspunkte entwickeln, von welchen aus diese neuen Säuren, wie ich glaube, von sehr hohem Interesse sind und welche für mich die Veranlassung waren, zunächst die Phenyl- und die Dimethylaticonsäure eingehend zu studiren. Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass die Aticonsäuren zu den isomeren Itaconsäuren in der nämlichen Beziehung stehen, wie die Citraconsäuren zu den Mесаconsäuren. Bei der Phenylaticonsäure und allen einfach substituirten Aticonsäuren bietet dann die Erklärung auf Grund der neueren geometrischen Anschauungen keine Schwierigkeiten, die Isomerie lässt sich durch die Formeln

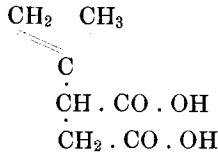


ausdrücken, wobei es dahingestellt bleiben mag, welche Formel der

Itaconsäure und welche der Aticonsäure zukommt. Diese Erklärung lässt uns aber ganz im Stich bei der Dimethylaticonsäure, denn die Formel



lässt, glaube ich, keine geometrische Isomere zu. Um die Existenz der Dimethylaticonsäure erklären zu können, müsste man seine Zuflucht zu der Hypothese nehmen, dass bei der Aticonsäure-Bildung eine Verschiebung der doppelten Bindung stattfindet und die Dimethylitaconsäure nach der Formel



constituirt sei. Wie unwahrscheinlich das ist, brauche ich wohl kaum hervorzuheben. Es wäre das eine Reaction, welche bis jetzt ganz ohne Analogie dastände, aber ich halte diese Annahme auch für unmöglich, denn wenn sie bei der Mehrzahl der einfach substituirten Ita- und Aticonsäuren auch noch zulässig wäre, so ist sie es nicht mehr bei der Phenylita- und -aticonsäure, weil hier der Benzolrest die Verschiebung der doppelten Bindung unmöglich macht. Es würde also nur der einzige Ausweg bleiben, dass man die Phenylaticonsäure und die Dimethylaticonsäure für ganz verschiedenartige Verbindungen erklärte. Das aber, glaube ich, hiesse den Thatsachen zu Gunsten der Theorie Gewalt anthun. Die beiden Säuren entstehen aus den Itaconsäuren unter den gleichen Versuchsbedingungen in sehr annähernd gleicher Menge (ca. 10 pCt. vom Gewicht der Itaconsäuren), in allen physikalischen Eigenschaften unterscheiden sie sich durchaus in gleicher Weise von den isomeren Itaconsäuren und bei allen wichtigeren chemischen Reactionen verhalten sie sich analog. Diese factisch stattfindende Analogie muss aber auch in der theoretischen Erklärung hervortreten und dazu reicht nach meiner Ansicht auch die geometrische Erweiterung unserer Anschauungen über die Constitution der Moleküle nicht mehr aus. Doch warten wir ab, was die weitere Untersuchung dieser interessanten Klasse von ungesättigten Säuren ergibt.