

mit je 10—15 g Säure vom Schmelzpunkt 82—88° in folgenden Richtungen vorgenommen:

Partielle Fällung der benzolischen Lösung mit Ligroin; Erneuerung dieses Verfahrens auf die gefällte, wie auf die Mutterlaugensubstanz — 8 Fractionen.

Lösen der Säure in Sodalösung, Fällern mit Salzsäure, wobei ein beträchtlicher Theil der Säure in Lösung bleibt und nach dem Filtriren für sich ausgeäthert wird; in mehrfacher Wiederholung derselben Operation — 6 Fractionen.

Systematische Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff.

Alle diese u. a. Mittel, die bei der ersten Trennung von Furfur- und Allofurfuracrylsäure treffliche Dienste leisteten und fast sofort reine Furfuracrylsäure gaben, liessen die Sachlage gegen die oben citirte im Wesentlichen unverändert, fast alle Fractionen schmolzen unscharf in mehr oder weniger engen Grenzen in dem Intervall von 82—90°, während eine beliebig gewählte Fraction von 82—86° Schmelzpunkt wieder scharf die richtigen Zahlen bei der Elementaranalyse:

Analyse: Ber. für $C_7H_6O_3$.

Procente: C 60.87, H 4.34

Gef. » » 60.78, » 4.48

wie bei der Titrirung mit Kalilauge:

Analyse: Ber. für $C_7H_6O_3$.

Procente: KOH 40.58

Gef. » » 40.40

ergab.

Nur hin und wieder waren kleine Fractionen von einem um 100° liegenden Schmelzpunkt beobachtet worden, die aber für besonders unrein angesehen wurden.

Erst als sehr langsam verlaufende Krystallisationen, welche auf Krystallformen hinarbeiten bezweckten¹⁾, aus Schwefelkohlenstoff und aus Benzol mit der Säure 83—87° vorgenommen wurden, liess sich feststellen, dass thatsächlich das Material nicht ganz einheitlich war, indem sich neben den hauptsächlichen Nadeln wenig zahlreiche, kleine, glasglänzende, gut ausgebildete wasserklare Prismen zeigten.

Aus einer grösseren Menge Materials mechanisch ausgelesen, zeigten sie den Schmelzpunkt 102—104°, den sie beim Umkrystallisiren unverändert — meist scharf 103° — ebenso wie ihre sehr charakteristische Form, beibehielten.

Bei der Analyse ergaben sie scharf die Zahlen der Furfuracrylsäure:

Analyse: Ber. für $C_7H_6O_3$.

Procente: C 60.87, H 4.34.

Gef. » » 60.94, » 4.44.

¹⁾ Siehe meine Abhandlg. über Alloximsäure, diese Berichte 27, 2048.

Als die nämliche Substanz ergaben sich auch die oben erwähnten geringen, um 100° schmelzenden Fractionen. Nach 2 Krystallisationen aus Benzol zeigten sie denselben Schmelzpunkt, Löslichkeit und Habitus, sowie Elementarzusammensetzung:

Gef. Procents: C 60.78, H 4.45.

Doch konnten von dieser anscheinend reinen Verbindung auf diesen Wegen stets nur sehr kleine Mengen erhalten werden.

Auch mittels der Metallsalze war eine bessere Zerlegung der Säure 83—87° nicht möglich, obwohl sich namentlich die Blei-, Baryum- und Cadmiumsalze der Furfuracrylsäure in der Löslichkeit beträchtlich von denen der Allosäure unterscheiden und speciell Cadmiumchlorid Furfuracrylsäure, nicht aber die Allosäure aus gleich concentrirten Lösungen ihrer Ammoniaksalze fällt.

Desgleichen liess sich mit dem Anilinsalz, welches bei der Reinigung der Allozimmtsäure so vortreffliche Dienste leistet, kein Erfolg erzielen. Endlich gab aber das Piperidinsalz die gewünschten Resultate.

Sowohl Furfuracryl- wie Allofurfuracrylsäure (Schmelzpunkt 82—86°) geben in Benzollösung mit Piperidin zusammengebracht krystallisirte Salze. Aber das der Allosäure ist bei weitem schwerer löslich. 2 g Allosäure (82—86°) in 4 g Benzol gelöst und mit 1.2 g Piperidin versetzt, erstarrten unter starker Wärmeentwicklung sofort zu einem Brei schöner Nadeln, die auf Thon abgesaugt 2.5 g des Salzes ergaben; bei Furfuracrylsäure bleibt unter gleichen Mischungsverhältnissen Alles klar, eine Krystallisation begann erst nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde und ergab ca. 1 g Salz. Beide Salze lassen sich aus wenig Benzol sehr gut umkrystallisiren und bilden dann schöne, völlig weisse, seideglänzende Nadeln. In Wasser sind beide spielend löslich. Ihre Zusammensetzung ist normal $C_5H_{11}N \cdot C_7H_6O_3$.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}NO_3$.

Procents: N 6.28.

Gef. f. d. Furfuracryls. Salz » » 7.57.

» f. d. Allofurfuracryls. Salz » » 7.11.

Der etwas zu hohe Befund an Stickstoff rührt daher, dass das Salz beim Erwärmen sehr leicht Piperidin verliert, was bei der Verbrennung nicht genügend beachtet worden war. Aus demselben Grunde ist der Schmelzpunkt beider Verbindungen sehr unscharf, namentlich der des furfuracrylsauren Salzes, welcher bei 120—126° liegt, während der des allosauren bei 130—132° gefunden wurde.

Mit Salzsäure zersetzt ergab das furfuracrylsaure Piperidin sofort reine Furfuracrylsäure vom Schmp. 141°; das aus Benzol umkrystallisirte der Allosäure 82—87° aber eine Säure, die direct oder nach dem Umkrystallisiren den scharfen Schmp. 103—104° zeigte.

Von Neuem in das Piperidinsalz verwandelt, giebt sie das oben erwähnte Allosalz und veränderte sich bei wiederholter Abscheidung und Ueberführung in dasselbe nicht mehr.

Diese Verbindung ist mit der obigen vom gleichen Schmelzpunkt identisch, wie alle ihre Eigenschaften, so wie die Analyse und titrimetrische Bestimmung zeigen:

Analyse: Gef. Proc.: C 60.88, H 4.51.
» KOH 40.52¹⁾.

Auf diesem Wege ist sie nun leicht zugänglich, denn eine noch gar nicht sehr reine Allosäure 82—90° ergab so über 50 pCt. der Säure vom Schmp. 103°, während sorgfältig gereinigte Allosäure vom Schmp. 83—87° auch nach dem Umkrystallisiren des Piperidinsalzes und der daraus abgeschiedenen Säure noch 70 pCt. vom Ausgangsgewicht an Säure vom Schmp. 103° lieferte.

Da diese Säure unzweifelhaft rein und einheitlich ist, will ich ihre Eigenschaften hier noch etwas specieller angeben. In ihren Löslichkeitsverhältnissen steht sie in der Mitte zwischen der Furfuracrylsäure und der Allosäure 83—87°. In heissem Wasser löst sie sich stark, wenig in kaltem und krystallisirt daher beim Erkalten der Lösung gut aus. Doch ist dieses Lösungsmittel für ihre Reinigung nicht günstig. Das beste Lösungsmittel ist Benzol, in dem sie heiss sehr stark, kalt mässig löslich ist.

100 Th. Benzol von 19° lösten:

Furfuracrylsäure	Allosäure 103°	Allosäure 83—87°
1.1 Th.	6.0 Th.	13.2 Th.

Im Habitus unterscheidet sie sich mit ihren glasglänzenden, flächenreichen, rhombischen Formen durchaus sowohl von den langen, dünnen Nadeln der Furfuracrylsäure, wie von den mehr mikroskopischen Nadelchen der Säure 83—87°. Den schwachen Stich ins Gelbliche, welchen die letztere Säure fast immer bewahrt, hat sie nicht mehr, sondern erscheint ganz farblos. Aus Benzol habe ich sie neuerdings in wahrscheinlich messbaren Krystallen erhalten.

Im Uebrigen theilt sie alle Eigenschaften der Allosäure 83—87° beim Erhitzen, Säuren gegenüber u. s. f.

Beim Sieden in einem Fractionirkügelchen mit ca. 5 cm Ansatzhöhe des Ableitungsrohres ging von 1.5 g Substanz gar keine Säure, sondern nur ihr Zersetzungsproduct Furfuräthylen über. Als das Sieden nach 2—3 Minuten unterbrochen wurde, enthielt das Kölbchen noch 1 g Substanz, welche bei 135—138° schmolz und nach dem Umkrystallisiren ohne besonderen Verlust den Schmp. 141° der reinen Furfuracrylsäure zeigte. In letztere lagert sich also die Allosäure 103° beim Sieden um.

¹⁾ Dieselbe Zahl 40.52 pCt. KOH ergab ein Parallelversuch der Titirung von Furfuracrylsäure.

Die Umlagerung erfolgt aber in anderen Fällen weit schwieriger als bei der Allosäure 83—87°. Letztere konnte ich, indem ich ihre Lösung in 5 Th. Benzol während 7 Stunden auf 200° erhitzte, fast ganz umlagern (1 g Allosäure gab 0.9 g Furfuracrylsäure); die Säure 103° veränderte sich unter denselben Verhältnissen nur sehr wenig. Auch durch trocknes Erhitzen im Rohr bei 150° wurde sie in 36 Stunden nicht umgelagert. Die vergleichenden Versuche über den Einfluss des Sonnenlichts habe ich bisher noch nicht zu Ende geführt.

Betrachtet man die Säure 83—87° als nicht ganz reine Allosäure, so wächst demnach durch kleine Verunreinigungen die Umlagerungsfähigkeit der Säure.

Etwas Aehnliches habe ich früher bei noch spurenweise verunreinigter Alloximsäure namentlich dem Licht gegenüber beobachtet. Die Erscheinung ist dieselbe wie sie öfter bei Polymerisationen, namentlich aber bei zahlreichen Zersetzungsvorgängen an Licht und Luft beobachtet wird, wo sich absolut reine Substanzen oft so sehr viel besser, als auch nur minimal verunreinigte halten.

Es bleibt nun noch zu entscheiden, ob die Allosäure 83—87° als eine besondere Modification oder als eine durch Furfuracrylsäurebeimischung noch verunreinigte Allosäure 103° zu betrachten ist. Ich glaube das Letztere annehmen zu müssen, zumal besonders zwingende Kennzeichen für die absolute Einheitlichkeit der Säure 83—87° nicht vorliegen.

Zwecks Entscheidung dieser Frage wurden die benzolischen Mutterlaugen von dem auskrystallisirten Piperidinsalz der Allosäure (s. o.) zerlegt, indem man ihnen mit wässriger Salzsäure das Piperidin entzog, die Benzollösung durch Chlorcalcium trocknete und aus ihr durch Verdunstenlassen die Säuren gewann. In Fällen, in denen von noch roherer Allosäure ausgegangen war, liessen sich in diesen Benzolmutterlaugen noch beträchtliche Mengen Furfuracrylsäure nachweisen, in Fällen, in denen mehrfach vorher gereinigte Allosäure 83—87° zur Verwendung kam, war die Menge der so nachweisbaren Furfuracrylsäure aber ziemlich gering, und aus den Mutterlaugen-Piperidinsalzen wurde wieder hauptsächlich zwischen 80—90° schmelzende Säure frei gemacht, die entweder direct oder erst nach neuem Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin mittels Piperidin neue Mengen Alloximsäure 103° lieferten. Kleine Mengen Furfuracrylsäure konnten aber doch immer nachgewiesen werden.

Ein ähnlich bestätigendes Resultat ergab auch folgender Versuch, bei dem reine Furfuracrylsäure (0.5 g) und Allosäure 103° (0.5 g), warm in Benzol gelöst, gemischt wurden, um das Verhalten der Mischung und ihre Trennbarkeit kennen zu lernen. Beim Erkalten derselben schieden sich alsbald 0.45 g einer Säure aus, die bei 130—138° schmolz und durch einmaliges Umkrystallisiren sofort auf-

den Schmelzpunkt der Furfuracrylsäure 141° kam. Der durch theilweise Benzolverdunstung erhaltene 2. Anschluss betrug gleichfalls 0.45 g und schmolz von 82—92°. Er liess sich nicht durch einmaliges Umkrystallisiren wohl aber mittels Durchführens durch das Piperidinsalz zu einem sehr beträchtlichen Theile in reine Allosäure 103° überführen. Die letzten Mutterlaugen endlich gaben noch gut aussehende farblose krystallinische Nadelchen, welche bei 82—86° schmolzen. Da diese füglich nur aus Allosäure und, gemäss der grossen gleich anfangs ausgefallenen Menge Furfuracrylsäure, wenig dieser letzteren bestehen konnten, scheint mir der Schluss gerechtfertigt, dass nur die Säure 103° ein völlig reines Individuum, die niedrig schmelzende Allosäure aber eine Mischung mit wenig Furfuracrylsäure oder kleinen Mengen einer Doppelverbindung beider ist.

Noch bevor ich die Allosäure 103° aufgefunden hatte, hatte Herr Prof. Stohmann die Güte, einige physikalische Constanten der Allosäure (82—86°) im Vergleich zur Furfuracrylsäure bestimmen zu lassen, welche ich hier anführe, weil sie, wenn sie auch nach Obigem eine kleine Aenderung für die Säure 103° erfahren dürften, doch deutlich wieder den Unterschied der beiden Stereoisomeren — wie Zimmtsäure zur Allozimmtsäure — zeigen:

	Wärmewerth.	Elektr. Leitvermögen 100 K ¹⁾
Furfuracrylsäure	757.3 Cal.	0.00325
Allofurfuracrylsäure (82—86°)	761.6 »	0.00782

Allofurfuracrylsäure habe ich bisher nur aus der Furfuralmalonsäure erhalten; bei der Synthese der Furfuracrylsäure aus Furfurol mit Essigsäureanhydrid²⁾ entsteht keine Allosäure.

Organisches Laborat. der technischen Hochschule zu Berlin.

35. C. Liebermann: Zur Constitution der Phenylmonobromacrylsäuren (Bromzimmtsäuren).

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Von Phenylmonobromacrylsäuren sind z. Z. drei gut bekannt, nämlich die Glaser'sche sogen. α - und β -Bromzimmtsäure, für welche beide Erlenmeyer die Stellung des Broms am α -Kohlenstoff nachgewiesen hat, und das von Michael und Browne³⁾ durch Bromwasserstoffaddition an Phenylpropionsäure erhaltene Phenylpropionsäurehydrobromid (Schmp. 153.5°), welches das Brom am β -Kohlenstoff hat. Ein viertes Isomeres, welches nach Michael und Browne

¹⁾ Von Hrn. Dr. Paul im Laboratorium des Hrn Prof. Ostwald bestimmt.

²⁾ Diese Berichte 10, 357. ³⁾ Diese Berichte 19, 1378; 20, 552.