

Löslichkeit der Säure wie des Ammon- und Baryumsalzes beim Zimmtsäure- gegenüber dem Allozimmtsäureabkömmling.

Auch die reichliche Bildung von α -Bromzimmtsäure aus der freiwilligen Zersetzung von Allozimmtsäuredibromid lässt sich sehr gut unter Zugrundelegung der von Wislicenus entwickelten sterischen Anschauungen verstehen. Denn das Allozimmtsäuredibromid kann leicht durch einmalige Drehung und darauffolgende Bromwasserstoff- abspaltung in



α -Bromzimmtsäure übergehen. In der nämlichen Weise ist die Bildung von Glaser's β -Säure aus



leicht verständlich. Dagegen stösst man, bei Zugrundelegung der Anschauungen von Wislicenus, doch auch hier auf Schwierigkeiten. Die Bildung von Glaser's α -Säure (α -Bromzimmtsäure) aus Zimmtsäuredibromid lässt sich dann nur durch eine Umlagerung oder eine Abspaltung von Bromwasserstoff aus einer unbegünstigten Lage — was ziemlich auf dasselbe hinauskommt — erklären.

36. C. Liebermann: Ueber α - und β -Isatropasäure.

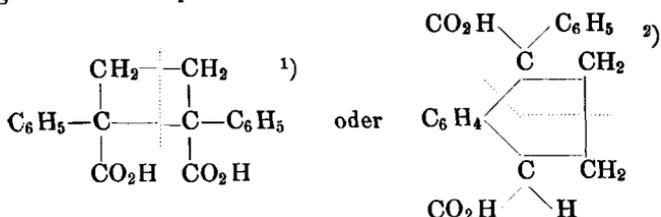
(Eingegangen am 30. Januar.)

Seitdem ich nachgewiesen habe¹⁾, dass die verschiedenen Truxillsäuren unter sich raumisomere Dizimmtsäuren sind, ist es mir sehr wahrscheinlich geworden, dass auch die den Truxillsäuren so ähnlichen, dimolecularen Atropasäuren, welche Fittig²⁾ als α - und β -Isatropasäure beschrieben hat, in dem gleichen Verhältniss der Raumisomerie zu einander stehen. Fittig schreibt auch bereits den beiden isomeren Isatropasäuren ein und dieselbe Formel zu, ohne derselben indessen damals (1880), wo die sterischen Verhältnisse noch wenig

¹⁾ Diese Berichte 22, 2253 u. 23, 2516.

²⁾ Ann. d. Chem. 206, 34.

Beachtung fanden, diese Bedeutung unterzulegen. Welcher der von Fittig für die Isotropasäuren discutirten beiden Formeln:



man nun auch den Vorzug geben mag, so sieht man doch, namentlich mit Zuhülfenahme der sterischen Modelle, dass sie der cis-trans-Isomerie fähig sind.

Auf die Discussion dieser Formeln kann ich mich heute noch nicht einlassen, da meine Arbeiten in dieser Richtung noch nicht weit genug fortgeschritten sind. Dagegen habe ich im Verlauf der Untersuchung an den Aethern und Anhydriden der Isotropasäuren einige Beobachtungen gemacht, die mir bereits mittheilenswerth erscheinen, zumal auch einige derselben mit Angaben von Fittig in Widerspruch stehen.

Zur Darstellung von α -Isotropasäureester wurde reine — von β -Säure vollständig freie — α -Isotropasäure in ihrem 8fachen Gewicht absoluten Alkohols gelöst und Salzsäuregas eingeleitet.

Der eintretenden Reactionswärme wurde dabei freies Spiel gelassen und das Einleiten der Salzsäure bis zur Wiederabkühlung und Sättigung fortgesetzt. Schon während oder kurz nach dem Einleiten der Salzsäure schied sich ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, der sich fortdauernd vermehrte und in 48 Stunden an Gewicht der angewendeten Säure gleichkam. Da er in Soda sich in der Kälte völlig löste, so konnte er nicht der von Fittig angegebene neutrale Isotropasäureester sein³⁾.

Um diesen zu erhalten wurde die obige alkoholisch-salzsaure Mischung in der Druckflasche 5 Stunden auf 60—70° erhitzt. Da auch hiernach bei einer Vorprobe noch eine beträchtliche Menge des Reactionsproducts sich in Soda löslich erwies, so wurde die Trennung der entstandenen Producte so vorgenommen, dass die Reactionsmasse nach Verjagen des Chloräthyls, vorsichtig zu überschüssiger abge-

1) Die punktirten Linien deuten die Bildung aus 2 Mol. Atropasäure an.

2) Nach letzterer Formel wären die Isotropasäuren phenylirte Tetrahydronaphtalindicarbonsäuren.

3) Auch wenn man nach Fittig arbeitet und nach dem Einleiten der Salzsäure den Alkohol abdestillirt, bekommt man nur sehr wenig neutralen Ester; dagegen verharzt die Säure dabei bisweilen und ist dann sehr schwierig zu reinigen.

kühler Sodalösung gegeben, und dann ausgeäthert wurde. In den Aether ging nun der neutrale Ester hinein, während aus der völlig ausgeätherten u. s. w. Sodalösung durch Salzsäure eine krystallinische Säure gefällt wurde, die mit der früher beobachteten identisch war.

Isatropasäurediäthylester, $C_{16}H_{14}(CO_2C_2H_5)_2$.

Dieser Ester verblieb nach dem Verjagen des Aethers als Oel, welches aber meist bald freiwillig erstarrte.

Durch Abpressen, Lösen in heissem Ligroin und Verdunsten der Lösung über Paraffin wurde die Verbindung allmählich als bei 78—79° schmelzende Nadelchen erhalten. Ihre grosse Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln erschwert ihre Reinigung sehr. In Wasser und Soda ist die Verbindung unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{24}O_4$.

Procente: C 75.00, H 6.82.

Gef. » » 74.91, » 7.16.

Bei der Molecularbestimmung nach Raoult in Eisessig ergab sie:

Mol. Ber. 352,

» Gef. 325, 315.

Die Molecularbestimmung bestätigt in willkommener Weise die auch bisher schon angenommene dimoleculare Formel $C_{18}H_{16}O_4$ der Isatropasäure.

Dagegen stimmt der Schmelzpunkt des Esters in keiner Weise mit Fittig's Angaben überein, der ihm den Schmp. 180—181° beilegt, falls nicht etwa ein Schreibfehler — 80—81° — vorliegt. Zunächst schien es aber nothwendig, festzustellen, ob der Ester auch noch der α -Isatropasäure angehöre.

Der Ester ist durch wässriges Kali nur äusserst schwer zerlegbar, die Zerlegung musste daher durch alkoholisches Kali bewerkstelligt werden.

Aus der Zerlegung geht nach Verjagen des Alkohols und Fällen mit Salzsäure eine Säure hervor, welche wie die Isatropasäuren öfters zuerst harzig ausfällt. Um sie auf α - und β -Isatropasäure zu untersuchen wurde sie hierauf in Ammoniak gelöst und Chlorbaryum zugefügt. Nach kurzem¹⁾ Stehen schied sich in der Kälte, sofort und vollständig beim Erhitzen, ein starker Niederschlag aus, der nur β -Isatropasäure sein konnte. Diese Säure wurde dann auch bei der Zer-

¹⁾ Fittig, der diese sehr gute Trennung der α - von der β -Isatropasäure durch das Baryumsalz angegeben hat, sagt nicht ganz correct, dass die Lösung in der Kälte klar bleibe und der Niederschlag erst durch Kochen erfolge. Thatsächlich tritt die Fällung auch in der Kälte bei kurzem Stehen (z. B. $\frac{1}{4}$ Stunde und weniger) und zwar ziemlich reichlich ein. In der Hitze ist das Baryumsalz fast unlöslich,

legung des Salzes nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig leicht ganz rein erhalten, wie der Schmelzpunkt 206° und die Analyse der Säure:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}O_4$.

Procente: C 72.97, H 5.40,
Gef. » » 72.87, » 5.60,

sowie ihres Baryumsalzes

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ba$.

Procente: Ba 31.79,
Gef. » » 31.74, 31.80,

ergaben.

In der Mutterlauge des Baryumsalzes von der Zerlegung des Esters befand sich α -Isatropasäure, welche leicht ganz rein und vom richtigen Schmp. 235° erhalten werden konnte.

Es findet also bei der Bildung des neutralen Esters eine theilweise Umlagerung der α - in die β -Isatropasäure statt. Die Umlagerung ist sogar ziemlich vollkommen, indem die gebildete β -Säure das eine Mal 73 pCt. ein anderes Mal 80 pCt. der Gesamtsäuremenge betrug.

Der vorbeschriebene Ester ist daher ein Gemisch von vorwiegend β - mit weniger α -Verbindung.

Dies würde nun zwar den Schmelzpunktunterschied mit Fittig's Angabe erklären, doch gelang es mir nie auf diesem Wege die Umlagerung zu vermeiden und Fittig's Verbindung zu erhalten. Und auch als α -isatropasaures Silber mit Jodäthyl umgesetzt wurde, bildete sich ein neutraler Ester, welcher nicht bei 180 — 181° sondern bei 81 — 83° schmolz.

Es scheint mir leicht möglich, dass bei Fittig's Angabe eine Verwechslung derart stattgefunden hat, dass zur Analyse zwar der neutrale Ester, zum Schmelzpunkt aber der oben erwähnte bei der Esterification auskrystallisirende Körper verwendet worden ist. Dieser schmilzt nämlich um 180° , in ganz reinem Zustande bei 186° .

Isatropaäthylestersäure, $C_{16}H_{14}(CO_2H) \cdot (CO_2C_2H_5)$. Die Gewinnung dieser neben dem neutralen Ester sich bildenden säureartigen Verbindung ist oben beschrieben worden. Auch nach lange fortgesetzter Esterification in der Wärme ist sie noch in beträchtlicher Menge vorhanden, in dem obigen Falle waren neben 3.7 g neutralen Esters 7.5 g der neuen Säure gebildet.

Diese ist sehr leicht zu reinigen, da sie schon aus der alkalischen Lösung durch Säuren schön krystallinisch gefällt wird. Zudem besitzt sie ein sehr schwer lösliches Baryumsalz, das sich aber von dem krystallinischen der β -Säure durch seine flockige Form gut unterscheiden lässt. In Benzol ist die Säure in der Wärme leicht löslich, im Gegensatz zu den in Benzol nur spurenweise löslichen beiden Isatropasäuren. Aus Alkohol krystallisirt sie in kleinen, aber wasserklaren, flächenreichen Platten. Schmp. 186° .

Die Zusammensetzung ergibt sich aus der Analyse der Säure:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}O_4$.

Procente: C 74.07, H 6.17.

Gef. » » 73.50, 73.47, 73.19, ¹⁾ » 6.36, 6.37.

sowie aus derjenigen ihres Baryumsalzes

Analyse: Ber. für $(C_{20}H_{19}O_4)_2Ba$.

Procente: Ba 17.48.

Gef. » » 17.27.

Auch diese Verbindung spricht für die Mol.-Formel $C_{18}H_{16}O_4$ der Isatropasäure.

Isatropaäthylestersäure erhält man in einer Ausbeute von 90 pCt. wenn man α -Isatropasäure in ihrem 8fachen Gewicht Alkohol mit Salzsäuregas gesättigt 48 Stunden stehen lässt, wonach sie fast vollständig auskrystallisirt und so gut wie rein ist.

Diese Säure giebt nun bei ihrer Spaltung durch Kochen mit wässriger 33procentiger Kalilauge in sofern ein sehr interessantes Resultat, als sie gleichfalls ein Gemisch von α - und β -Isatropasäure liefert; und zwar bestand dasselbe aus 2 Theilen β - und einem Theil α -Isatropasäure.

Während Fittig früher den Uebergang von β - in α -Isatropasäure durch Erhitzen der ersteren auf 220—230° beobachtet hat, ergibt sich hier in sehr erwünschter Weise ein sehr einfacher und glatter Weg um zu der bisher so äusserst schwer zugänglichen β -Isatropasäure — die sich aus Atropasäure nur in höchst geringer Menge bildet — zu gelangen²⁾. Ja die Umwandlung ist fast quantitativ durchführbar, indem die nicht umgewandelte α -Säure sich immer leicht wieder isoliren und von Neuem umlagern lässt.

Die Umlagerung der α - in β -Isatropasäure erfolgt bei dem Prozess übrigens nicht durch die Salzsäure allein, sondern durch die Bildung der Estersäure. Denn wässrige rauchende Salzsäure liess auch bei 40stündigem Erhitzen auf 100° die α -Isatropasäure vollkommen unverändert.

Scheinbar ganz verschieden von α -Isatropasäure verhält sich auffallender Weise β -Isatropasäure beim Einleiten von Salzsäuregas in ihre Lösung im 8fachen Gewicht Alkohol. Auch nach 60stündigem Stehen ist die Flüssigkeit noch völlig klar und frei von irgend welcher Ausscheidung. Als diese Lösung dann in derselben Weise wie oben für die α -Verbindung verarbeitet wurde, wurden ca. 10 pCt. neutralen Esters erhalten, der ölig blieb. Der Rest stellt eine Säure dar, die leicht verharzt, weshalb man sie aus der Sodalösung erst nach vorherigem Abkühlen

¹⁾ Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich, und giebt daher leicht zu wenig Kohlenstoff.

²⁾ 34 g α -Isatropasäure gaben bei einmaliger Behandlung 23 g β -Isatropasäure neben 8 g unverändert zurückgewonnener α -Säure.

auf 0° ausfällen darf. Sie fällt dann krümlig, backt dann zusammen und wird hart. Aus wenig Eisessig, in dem sie äusserst löslich ist, lässt sie sich umkrystallisiren. Sie ist keine Isatropasäure, da sie sich leicht in Benzol löst, einen viel niedrigeren Schmelzpunkt besitzt, und gegen Chlorbaryum anders verhält wie β -Säure. Auch der vorigen Isatropaestersäure gleicht sie anfangs nicht ganz, doch scheinen ihre abweichenden Eigenschaften nur von der Beimischung einer anderen Säure herzuführen. Namentlich ist ihre Löslichkeit in Alkohol viel grösser, sonst hätte sie sich ja auch schon aus der ursprünglich alkoholisch-salzsäuren Lösung ausscheiden müssen. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird sie aber zu β -Isatropasäure zerlegt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig erhielt ich sie indess schliesslich wieder mit den Eigenschaften der oben geschilderten Isatropaestersäure und von derselben Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}O_4$.

Procente: C 74.07, H 6.17.

Gef. » » 73.70, » 6.32.

Den Vorgang erkläre ich mir vorderhand so, dass, da bei den von mir in Aussicht genommenen sterischen Formeln der Isatropasäure die beiden Carboxyle verschiedenen Werth haben, sich zuerst die isomere, labilere β -Isatropaestersäure bildet, die bei dem Umkrystallisiren und Reinigen allmählich in die frühere stabilere übergeht.

Um noch den neutralen β -Isatropasäureäthylester kennen zu lernen, den Fittig als unkrystallisirbaren Syrup beschreibt, wurde β -isatropasäures Silber mit überschüssigem Jodäthyl in Aether stehen gelassen. Nach 48 Stunden wurde vom Jodsilber abfiltrirt und der beim Verdampfen des Filtrats hinterbleibende Ester in ätherischer Lösung mit Soda durchgeschüttelt, um Spuren einer vorhandenen Säure zu entfernen. β -Isatropasäureäthylester wurde so als Syrup erhalten, der weder durch Impfen mit Kryställchen des obigen neutralen Esters noch durch Kälte zum Krystallisiren zu bringen war. Die Molecularbestimmung nach der Gefrierpunktmethode in Benzol ergab richtig:

Ber. für $C_{22}H_{24}O_4$

Mol. 352,

gef. » 346 u. 340.

Die Anhydride der Isatropasäuren beabsichtigte ich, ähnlich wie bei den Truxillsäuren zur Aufklärung des sterischen Baus der Verbindungen zu benutzen. Ich erhielt sie auch durch Erhitzen der Säuren mit ihrem c. 8fachen Gewicht Chloracetyl im Rohr bei 100° während 5—8 Stunden. Von den unveränderten Säuren sind sie nach dem Abdestilliren des Acetylchlorids durch ihre Löslichkeit in Benzol trennbar. Aber sie sind schwer rein darzustellen und konnten für

den gewünschten Zweck nur wenig dienen, da auch hier, wie die Rückführung in die Säuren bewies, eine theilweise Umlagerung von α - in β -Säure stattgefunden hatte.

Meinem Assistenten Hrn. H. Finkenbeiner sage ich für seine eifrige Unterstützung bei dieser und den vorstehenden Arbeiten meinen besten Dank.

37. C. Liebermann: Ueber das Verhalten von Alkylidenmalonsäuren und deren Ester gegen Brom.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Claisen und Crismer ¹⁾ haben bereits angegeben, dass Benzal-malonsäure, trotz der in ihr vorhandenen doppelten Bindung, Brom aus Schwefelkohlenstofflösung nicht addirt. Doch erwähnen sie an einer anderen Stelle ²⁾ ihrer Arbeit beiläufig, dass Benzal-malonsäure-ester Brom, wenn auch träge, addire und in das zugehörige Dibromid übergehe. Eine Erklärung dieses auffallenden Gegensatzes der Säure zum Ester haben sie nicht gegeben.

Ich habe jüngst, gemeinsam mit Herrn Knesch, Gelegenheit gehabt, dieses eigenthümliche Verhalten der Benzal-malonsäure und ihres Esters von Neuem zu constatiren. Der Ester giebt Benzal-malonsäure-esterdibromid, resp. -dichlorid; die Säure wird nur ungemein langsam angegriffen und liefert dabei unter Abspaltung von Kohlen-säure und Halogenwasserstoff substituirte Zimmtsäuren.

Aehnliches habe ich auch für einige andere Alkylidenmalonsäure-ester im Gegensatz zu ihren Säuren gefunden ³⁾.

Der Grund des verschiedenen Verhaltens von Säuren und Ester liegt nicht in der Schwerlöslichkeit der Benzal-malonsäure in Schwefelkohlenstoff im Gegensatz zu der Leichtlöslichkeit ihres Esters in demselben Mittel. Denn lässt man Brom zu einer Lösung der Benzal-malonsäure in kaltem Eisessig fließen, so findet trotzdem keine Addition statt, sondern es bildet sich auch hier allmählich Monobromzimmtsäure.

Die mangelnde Additionsfähigkeit von Säuren, welche den Atomkomplex $>C:C(CO_2H)_2$ besitzen, ist wohl darauf zurückzuführen, dass die beiden am ungesättigten Kohlenstoff vorhandenen elektro-negativen Carboxyle die Aufnahme von Halogen an demselben

¹⁾ Ann. d. Chem. 218; 140.

²⁾ Ann. d. Chem. 218, 133.

³⁾ Die Einzelheiten sollen später mitgetheilt werden