

Untersuchungen über die ungesättigten Säuren;

von *Rudolph Fittig*.

Zweite Abhandlung.

(Eingelaufen den 15. October 1878.)

L. Weitere Beiträge zur Kenntnifs der Fumarsäure und Maleinsäure;

von *Camille Petri*.

Die Formeln, welche in der ersten Abhandlung über diese Untersuchungen *) für die Constitution der Fumarsäure und Maleinsäure aufgestellt wurden, erklären alle bisher beobachteten Thatsachen so vollständig, daß diese als eine nothwendige Folge einer derartigen Constitution erscheinen; nur die Existenz von zwei unzweifelhaft von einander verschiedenen Monobrommaleinsäuren **) steht damit im Widerspruch.

*) Diese Annalen 130, 95.

**) Wenn ich in der ersten Abhandlung von nur zwei isomeren Brommaleinsäuren sprach, so war es mir wohl bekannt, daß Kekulé außer der von ihm dargestellten Brom- und Isobrommaleinsäure (diese Annalen Suppl.-Bd. 1, 368 und 2, 91) später noch zwei, als Meta- und Parabrommaleinsäure bezeichnete isomere Säuren als Nebenproducte bei der Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure erhalten hat (diese Annalen 130, 1); aber ich hielt es für außerordentlich wahrscheinlich, daß die sogenannte Metabrommaleinsäure mit der gewöhnlichen Brommaleinsäure und die Parabrommaleinsäure mit der Isobrommaleinsäure identisch seien und glaubte, daß die beobachteten sehr geringen Verschiedenheiten darin ihren Grund hätten, daß Kekulé bei seinen ersten Versuchen diese so sehr leicht löslichen und deshalb sehr schwer von kleinen Beimengungen zu befreienden Verbindungen nicht in absolut reinem Zustande unter Händen gehabt habe.

Wir sprachen damals bereits die Vermuthung aus, daß dieser Widerspruch nur ein scheinbarer sei, daß von den beiden isomeren Säuren nur die Brommaleinsäure ein wirkliches Derivat der Maleinsäure, die Isobrommaleinsäure aber ein Substitutionsproduct der Fumarsäure sei. Die im Folgenden beschriebenen Versuche sind hauptsächlich zur Prüfung dieser Vermuthung angestellt worden.

Verhalten der Fumarsäure und Maleinsäure gegen Brom. — Nach Kekulé entsteht beim Erhitzen von Fumarsäure mit Brom und Wasser die gewöhnliche Dibrombernsteinsäure, während die Maleinsäure bei gleicher Behandlung ein Gemenge von Dibrombernsteinsäure und Isodibrombernsteinsäure liefert. Diese Angaben sind richtig und alle zu dieser Untersuchung benutzte Dibrombernsteinsäure wurde nach den Angaben von Kekulé aus Fumarsäure dargestellt. 10 Th. Fumarsäure wurden mit 10 Th. Wasser und 14 Th. Brom in Röhren eingeschlossen und 10 Minuten lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten war das freie Brom vollständig verbraucht und es hatten sich harte farblose Krystalle von Dibrombernsteinsäure abgeschieden. Sie wurden durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und mittelst einer Brombestimmung auf ihre Reinheit geprüft.

0,2606 Grm. gaben 0,8463 AgBr und 0,0058 metallisches Silber
entsprechend 58,19 pC. Br.

Die Formel $C^4H^4Br^2O^4$ verlangt 57,97 pC. Br.

Die Säure war demnach rein. Sie bildete schöne glänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. Beim Erhitzen im Capillarrohr blieb sie, den Angaben von Perkin entsprechend, bis 200° unverändert, dann verknisterte sie, verflüchtigte sich unter Bromwasserstoffabgabe und bei 235° war der erwärmte Theil des Röhrchens leer. Im oberen Theil desselben condensirte sich eine farblose Flüssigkeit, die nach einiger Zeit zu einer weißen Krystallmasse erstarrte.

Diese Krystalle sind ihrem Schmelzpunkt nach Monobrommaleinsäure.

Um zu erfahren, ob die Fumarsäure sich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom vereinige, liefs ich sie mit Brom und Wasser in denselben Verhältnissen wie oben in zugeschmolzenen Röhren stehen. Lange Zeit war keine Einwirkung wahrnehmbar, erst nach Verlauf von acht Tagen schien eine Veränderung eingetreten zu sein und nach weiterem achttägigem Stehen war fast alles Brom verschwunden. Die umkrystallisirte Masse schied Krystalle aus, die ganz den Habitus der gewöhnlichen Dibrombernsteinsäure hatten.

Beim Erhitzen im Capillarrohr zeigte die Säure alle Eigenschaften derselben.

Es hatten sich also durch lange dauernde Einwirkung Brom und Fumarsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Dibrombernsteinsäure vereinigt.

Da nach den Angaben von Kekulé bei der Behandlung der Maleinsäure mit Brom und Wasser beide Dibrombernsteinsäuren entstehen, so war es interessant, zu sehen, ob bei gleicher Behandlung der Fumarsäure auch Isodibrombernsteinsäure entstehe. Deshalb wurden die Mutterlaugen, die von der bei gewöhnlicher Temperatur dargestellten Dibrombernsteinsäure abgesaugt waren, der freiwilligen Verdunstung im Vacuum überlassen. Es schied sich aber nur die gewöhnliche Dibrombernsteinsäure aus.

Die Menge Wasser, die bei der Reaction bei Zimmertemperatur zugegen ist, scheint keinen Einfluss auf ihre Dauer zu haben, denn 10 Th. Fumarsäure verbanden sich eben so rasch mit 14 Th. Brom bei Gegenwart von 10 Th. Wasser, als wenn 100 Th. Wasser zugegen waren.

Ganz anders als die Fumarsäure verhält sich die Maleinsäure gegen Brom und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Bringt man wie bei den obigen Versuchen 10 Th. Malein-

säure, 14 Th. Brom und wenig Wasser zusammen, so findet nach ganz kurzer Zeit Einwirkung unter Freiwerden von Wärme statt, die Maleïnsäure löst sich vollständig auf und bald scheidet sich eine weisse Masse ab. Nach ungefähr einer halben Stunde, als die Reaction längst vorüber und die Masse wieder ganz kalt geworden, aber trotzdem ein beträchtlicher Theil des Broms noch unverbunden war, wurde das Abgeschiedene abfiltrirt, abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus warmem Wasser umkrystallisirt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle waren bromfrei; sie waren Fumarsäure nach ihrem Aussehen, ihrer Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser und ihrem Verhalten beim Erhitzen im Capillarrohr.

Die vom Rohproduct abgesaugten Mutterlaugen wurden im Vacuum der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es krystallisirten durchsichtige Blättchen aus, die sich wie die Stacheln eines Seeigels gruppirten.

0,1901 Grm. gaben 0,2462 AgBr und 0,0099 Ag.

| Berechnet für | | Gefunden |
|-------------------------|-------|----------|
| Isodibrombernsteinsäure | | |
| Br | 57,97 | 58,16. |

Diese Krystalle waren in kaltem Wasser sehr leicht löslich; beim Erhitzen im Capillarrohr schmolzen sie unregelmässig zwischen 157° und 165° unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure. Nach Kekulé schmilzt die Isodibrombernsteinsäure bei etwa 160° und zerfällt bei etwa 180° in Bromwasserstoff und Isobrommaleïnsäure.

Andere Producte waren nicht entstanden und es war auch keine Spur von Maleïnsäure unverändert geblieben.

Die Maleïnsäure verhält sich demnach bei gewöhnlicher Temperatur gegen Brom genau so, wie gegen Bromwasserstoff; während ein Theil sich mit den Agentien direct verbindet, geht ein anderer nicht unbeträchtlicher Theil in die isomere Fumarsäure über.

Bei einem zweiten Versuche wurden wieder 10 Th. Maleinsäure mit 14 Th. Brom und 10 Th. Wasser zusammengebracht und lange Zeit bis zum vollständigen Verschwinden des Broms unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen. Die ausgeschiedene und abgesaugte Krystallmasse gab bei der Analyse folgendes Resultat :

0,2967 Grm. gaben 0,3690 AgBr und 0,0051 Ag.

| Berechnet für | | Gefunden |
|----------------------|-------|----------|
| Dibrombernsteinsäure | | |
| Br | 57,97 | 54,17. |

Das Product war demnach der Hauptmasse nach Dibrombernsteinsäure und als es aus Wasser umkrystallisirt wurde, schieden sich große Krystalle von gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure aus, die durch ihr Verhalten beim Erhitzen als solche erkannt wurden.

Aus den abgesaugten Mutterlaugen wurde beim freiwilligen Verdunsten eine erhebliche Menge von Isodibrombernsteinsäure gewonnen.

Bei der Einwirkung von Brom auf Maleinsäure entstehen also zunächst nur Fumarsäure und Isodibrombernsteinsäure, bei länger dauernder Einwirkung von Brom aber wird die anfänglich gebildete Fumarsäure in gewöhnliche Dibrombernsteinsäure übergeführt. Einzig und allein darin liegt der Grund, dass aus der Maleinsäure bei Kekulé's Versuchen beide Dibrombernsteinsäuren gebildet wurden, während, wie aus obigen Versuchen mit Sicherheit gefolgert werden kann, die Maleinsäure selbst nur Isodibrombernsteinsäure giebt.

Nach den in der ersten Abhandlung mitgetheilten Versuchen geht bei der Einwirkung von Bromwasserstoff sehr nahezu die Hälfte der Maleinsäure in Fumarsäure über. Es war deshalb interessant, auch die bei der Bromeinwirkung entstehende Menge von Fumarsäure zu bestimmen.

Zu diesem Zweck liefs ich unter Abkühlung Brom eine

halbe Stunde auf Maleinsäure einwirken, saugte die abgetrennten Kryställchen auf ein gewogenes Filter und wusch mit wenig kaltem Wasser aus. Auf dem Filter blieb nur Fumarsäure.

5,6307 Grm. Maleinsäure gaben auf diese Weise 1,568 Fumarsäure, also 27,85 pC. Doch ist dieses nicht die ganze davon entstandene Menge, da beim Verdunsten der abgesaugten Lösung im Vacuum sich noch Fumarsäure ausschied, die in einer Lösung von Isodibrombernsteinsäure beträchtlich löslicher zu sein scheint, als in Wasser.

Da die Trennung der Isodibrombernsteinsäure von der Dibrombernsteinsäure leichter als von der Fumarsäure ist, so ist es bei der Darstellung größerer Mengen von Isodibrombernsteinsäure nicht zweckmäßig, die Reaction bei der Bildung von Fumarsäure zu unterbrechen, sondern man läßt das Gemisch von 10 Th. Maleinsäure, 10 Th. Wasser und 14 Th. Brom mehrere Tage stehen und saugt dann von den entstandenen Krystallen die Mutterlauge ab. Diese Lösung enthält die größte Menge der entstandenen Isodibrombernsteinsäure, die sich beim Verdunsten im Vacuum neben wenig gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure in großen Krystallen ausscheidet. Durch Behandeln derselben mit wenig kaltem Wasser wird die Isodibrombernsteinsäure aufgelöst, während die Dibrombernsteinsäure zurückbleibt. Aus der Lösung wurde durch Verdunsten im Vacuum reine Isodibrombernsteinsäure gewonnen.

Aus dem abgesaugten Rohproduct liefs sich durch Ausziehen mit kaltem Wasser noch ein wenig Isodibrombernsteinsäure erhalten. Die rückständige Krystallmasse gab beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gewöhnliche Dibrombernsteinsäure.

Darstellung und Eigenschaften der Brom- und Isobrommaleinsäure. — Nach Kekulé *) erleidet die Dibrom-

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. 2, 90.

bernsteinsäure beim Kochen mit Wasser keine Zersetzung und er sieht darin eine wesentliche Verschiedenheit derselben von der Isodibrombernsteinsäure, welche beim Kochen ihrer wässerigen Lösung in Bromwasserstoff und Isobrommaleinsäure zerfällt. Diese Angabe beruht auf einem Irrthum. Die Dibrombernsteinsäure zerfällt beim Kochen mit Wasser sehr leicht und vollständig glatt in Brommaleinsäure und Bromwasserstoff. Ein zwei- bis dreistündiges Kochen der Lösung von 1 Th. Dibrombernsteinsäure in 20 Th. Wasser am Rückflusskühler genügt, um alle Säure in der angegebenen Weise zu spalten und man braucht nach dem Erkalten die Lösung nur mit Aether auszuschütteln, den Aether abzudestilliren und den Rückstand aus Wasser umzukrystallisiren, um nahezu die theoretische Menge ganz reiner Brommaleinsäure zu erhalten. Diese Darstellungsmethode ist viel einfacher als die von Kekulé, welcher das Baryumsalz der Dibrombernsteinsäure mit Wasser erhitzte und dabei aufser der Brommaleinsäure noch Weinsäure und eine andere nicht näher untersuchte Säure erhielt. Die nur einmal aus Wasser umkrystallisirte Säure schmolz bei 125°, durch wiederholtes Umkrystallisiren wurden grofse, gut ausgebildete durchsichtige Krystalle erhalten, welche constant bei 128° schmolzen. Eine Brombestimmung bewies die Reinheit der Substanz.

0,1994 Grm. gaben 0,1873 AgBr und 0,0021 metallisches Ag.

| | Berechnet für | Gefunden |
|----|---------------|----------|
| | $C^4H^3BrO^4$ | |
| Br | 41,92 | 40,77. |

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dafs diese Säure sowohl mit der Brommaleinsäure wie mit der sogenannten Metabrommaleinsäure von Kekulé identisch ist. Sie besitzt alle von der letzteren Säure angegebenen Eigenschaften und da sie durch Erhitzen der Dibrombernsteinsäure mit Wasser entsteht, mufs sie nothwendiger Weise bei der Darstellung der

Dibrombernsteinsäure aus Bernsteinsäure nach Kekulé's Methode als Nebenproduct auftreten. Für die als Brommaleïnsäure bezeichnete Säure, welche Kekulé nur in „aus prismatischen Krystallen bestehenden Halbkügelchen“ erhielt, wurde der Schmelzpunkt von ihm etwas niedriger, bei 125 bis 126° gefunden. Genau ebenso, sowohl hinsichtlich der Form der Ausscheidung wie auch des Schmelzpunktes, verhielt sich die obige, nur einmal aus Wasser umkrystallisirte, nicht ganz reine Säure. Die von Kekulé angegebenen Unterschiede beider Säuren beim Fällen mit Silber- und Bleilösung werden wohl daher rühren, daß die Reactionen nicht gleichzeitig mit denselben Reagentien ausgeführt sind.

Um die Isobrommaleïnsäure zu erhalten, wurde, den Angaben von Kekulé gemäß, die wässerige Lösung der Isodibrombernsteinsäure eingedampft, aber die so erhaltene Säure war nicht ganz rein, sie krystallisirte nicht gut, schmolz schon bei ungefähr 160° und enthielt, wie eine Brombestimmung zeigte, noch etwas unzersetzte oder regenerirte Isodibrombernsteinsäure, von der sie durch Umkrystallisiren nicht getrennt werden konnte.

Leicht und vollständig rein aber wurde die Isobrommaleïnsäure erhalten, als ich das gleiche Verfahren wie bei der Darstellung der Brommaleïnsäure befolgte. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bildete sie große, ziemlich dicke Blätter, die in Wasser leicht löslich waren und deren Schmelzpunkt constant bei 177 bis 178° lag.

0,3519 Grm. gaben 0,3301 AgBr und 0,0047 metallisches Silber.

| Berechnet für | | Gefunden |
|--|-------|----------|
| C ⁴ H ³ BrO ⁴ | | |
| Br | 41,02 | 40,86. |

Kekulé fand den Schmelzpunkt der Isobrommaleïnsäure bei 160°, den der Parabrommaleïnsäure dagegen bei 172°, also sehr nahezu gleich demjenigen meiner Isobrommaleïnsäure.

säure. Es folgt hieraus, daß eine wirkliche Verschiedenheit zwischen der Iso- und Parabrommaleinsäure nicht vorhanden sein kann, daß vielmehr die von Kekulé zuerst dargestellte Säure nicht vollständig rein war und wahrscheinlich, wie die von mir auf die gleiche Weise bereitete Säure, noch etwas unzersetzte Isodibrombernsteinsäure enthielt. Darauf deutet auch der von Kekulé zu hoch gefundene Bromgehalt. Uebrigens ist auch die Bildungsweise der Iso- und Parabrommaleinsäuren die gleiche, denn man weiß aus den Versuchen von Franchimont *) und Bourgoïn **), daß bei der Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure bei Gegenwart von Wasser auch eine gewisse Menge von Isodibrombernsteinsäure entsteht und diese muß sich unter den obwaltenden Verhältnissen nothwendig, wenigstens theilweise, weiter zersetzen.

Es existiren demnach nur zwei isomere Säuren $C^4H^3BrO^4$.

Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf Brom- und Isobrommaleinsäure. — Um einen directen Beweis für unsere Ansicht zu erhalten, daß nur die Brommaleinsäure ein wirkliches Maleinsäurederivat, die Isobrommaleinsäure aber Bromfumarsäure sei, schien der einfachste Weg die Ersetzung des Broms in beiden Säuren durch Wasserstoff zu sein. Dieser Versuch ist bei der Brommaleinsäure allerdings schon von Kekulé ***) ausgeführt worden, aber wie es scheint nicht mit der erforderlichen Vorsicht, denn Kekulé giebt an, er habe dabei nur Bernsteinsäure erhalten. Es war also augenscheinlich Wasserstoff im Ueberschuß vorhanden gewesen. Wir wiederholten den Versuch unter der Vorsicht, daß kein Ueberschuß von Natriumamalgam angewandt wurde und die Reaction bei niederer Temperatur verlief.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 199.

) Compt. rend. **76, 1267.

***) Diese Annalen Suppl.-Bd. **1**, 370.

5 Grm. Monobrommaleinsäure wurden in wenig Wasser gelöst und dann allmählig die berechnete Menge (118 Grm.) einprocentiges Natriumamalgam unter beständiger Abkühlung eingetragen. Die Reaction ging unter bedeutender Wärmeentwicklung von Statten. Gegen das Ende der Reaction erstarrte die Masse zu einem Krystallbrei. Sie wurde nun mit der zur Bindung des Natriums nothwendigen Menge Schwefelsäure versetzt. Es entstand ein weißer pulveriger Niederschlag, der abfiltrirt wurde und durch sein ganzes Verhalten und Aussehen sich als Fumarsäure erwies. Die abfiltrirte Lösung wurde darauf mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers und Zusatz von Wasser schied sich eine neue Menge Fumarsäure aus; eine spätere Krystallisation bestand aus Fumarsäure und Bernsteinsäure, dann wurde reine Bernsteinsäure vom Schmelzpunkt 180° gewonnen. Zuletzt krystallisirten Gemische von Monobrommaleinsäure und Bernsteinsäure.

Da bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf freie Monobrommaleinsäure die Reaction heftig verläuft, so unterwarfen wir das Natriumsalz der Säure derselben Behandlung. Die Reaction ging viel ruhiger von Statten, doch war das Resultat ganz dasselbe.

Das Auftreten von Fumarsäure bei dieser Reaction war so überraschend, dafs wir anfänglich auf den Gedanken kamen, die angewandte Brommaleinsäure, die ja aus Fumarsäure bereitet war, hätte noch mit dieser Säure verunreinigt gewesen sein können. Wir haben deshalb, um jeden Zweifel zu beseitigen, die Reaction zum dritten Male mit einer Brommaleinsäure ausgeführt, zu deren Darstellung eine Dibrombernsteinsäure benutzt war, welche wir aus Bernsteinsäure dargestellt hatten. Das Resultat war das nämliche. Bei keinem der Versuche war Maleinsäure gebildet worden.

In gleicher Weise wurde isobrommaleinsaures Natrium

ursprünglichen Brommaleinsäure. Wenn unsere Ansicht richtig und die Isobrommaleinsäure wirklich Bromfumarsäure ist, so stand zu erwarten, daß sie bei der Destillation das gleiche Anhydrid wie die Brommaleinsäure liefern würde, denn die Fumarsäure geht ja bei der Destillation in Maleinsäureanhydrid über. Der Versuch hat diese Erwartung auf's Vollkommenste bestätigt. Die Destillation der Isobrommaleinsäure verläuft glatt und bei einiger Vorsicht ohne Abscheidung von Kohle. Das Destillat besteht aus zwei Schichten, die sich beim Stehen allmähig zu einer weißen Krystallmasse vereinigen. Durch Krystallisation aus Wasser erhält man schöne, bei 127° schmelzende Krystalle von Brommaleinsäure. Die Umwandlung der einen Säure in die andere ist eine vollständige.

Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Brom- und Isobrommaleinsäure. — Als wir mit diesen Versuchen beschäftigt waren, erschien eine Notiz von Anschütz*) über denselben Gegenstand. Nach ihm entsteht beim Zusammenbringen von Brommaleinsäureanhydrid mit rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte gewöhnliche Dibrombernsteinsäure neben Isobrommaleinsäure. Ebenso wie das Anhydrid verhält sich nach unseren Beobachtungen auch die Brommaleinsäure selbst. Die Reaction verläuft rasch und nach kurzer Zeit ist die ganze Menge der Säure theils in Dibrombernsteinsäure, theils in Isobrommaleinsäure verwandelt. Die Brommaleinsäure verhält sich bei dieser Reaction also genau so, wie die Maleinsäure.

Als wir Isobrommaleinsäure in gleicher Weise behandelten, war von einer Einwirkung Nichts bemerkbar. Nach zweitägigem Stehen wurde abfiltrirt und mit dem neben Schwefel-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 10, 1885.

säure und Kalihydrat getrockneten Product eine Brombestimmung ausgeführt.

0,3423 Grm. gaben 0,52 AgBr und 0,0063 metallisches Ag.

| Berechnet für | | | |
|---------------|---------------|-----------------|----------|
| | $C^4H^8BrO^4$ | $C^4H^8Br^2O^4$ | Gefunden |
| Br | 41,02 | 57,97 | 41,13. |

Wie man sieht, war also nach zweitägigem Stehen noch keine Spur von Dibrombernsteinsäure entstanden. Läßt man aber länger in der Kälte stehen, so findet langsam Vereinigung statt. Rasch erfolgt diese beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 100°. Um zu erfahren, welche der beiden Dibrombernsteinsäuren auf die letztere Weise gebildet werde, wurde die nach dem Abkühlen ausgeschiedene Krystallmasse von der Bromwasserstoffsäure abgesaugt. Die abgesaugte Flüssigkeit enthielt nur ganz geringe Mengen fester Säure. Die Krystallmasse wurde mit wenig kaltem Wasser behandelt. Die jetzt davon abgesaugte Lösung gab beim freiwilligen Verdunsten im Vacuum Krystallblättchen vom Aussehen der Isodibrombernsteinsäure. Dieselben schmolzen bei ungefähr 160° unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

0,1972 Grm. gaben 0,2616 Ag Br und 0,0030 metallisches Ag.

| Berechnet für | | | |
|---------------|-------------------------|--|-----------|
| | Isodibrombernsteinsäure | | Gefunden. |
| Br | 57,97 | | 57,56. |

Die rückständige Masse wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus heissem umkrystallisirt. Es wurden Krystalle erhalten, die sich durch ihr Aussehen, durch ihre Löslichkeit in kaltem und warmem Wasser und ihr Verhalten beim Erhitzen im Capillarrohr als gewöhnliche Dibrombernsteinsäure erwiesen.

Bei der Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf die Isobrommaleinsäure in der Wärme entstehen also gleichzeitig beide Dibrombernsteinsäuren.

Einwirkung von Brom auf Brom- und Isobrommaleinsäure. — Kekulé *) liefs in der Hoffnung, Tribrombernsteinsäure zu erhalten, Brom auf Monobrommaleinsäure bei 100° einwirken, erhielt aber neben Bromwasserstoff, Kohlensäure und Bromoform nur eine sehr zerfliefsliche Säure, die er ihrem Bromgehalt nach für Dibromweinsäure hielt.

Da Maleinsäure bei gewöhnlicher Temperatur sich mit Brom verbindet, so war zu erwarten, dafs die Monobrommaleinsäure unter den gleichen Bedingungen sich ebenso verhalten würde.

Bringt man Monobrommaleinsäure mit Brom und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so löst sich nach einigem Umschütteln das Brom auf, indem sich die Masse erwärmt.

Die Isobrommaleinsäure zeigt das gleiche Verhalten und gab durchaus dasselbe Product, nur erforderte die Reaction mehr Zeit bis zu ihrer Vollendung. Bei beiden Reactionen ist es vortheilhaft, einen kleinen Ueberschufs an Brom zuzusetzen. Als sehr geeignet zeigten sich folgende Verhältnisse : 10 Th. Brommaleinsäure, 10 Th. Brom und 6 Th. Wasser. Das Product der Reaction, eine noch freies Brom enthaltende dickflüssige Lösung, wurde im Vacuum neben Schwefelsäure und Kali zur Krystallisation gebracht. Nach einiger Zeit bildeten sich kleine, kurze, nadelförmige, zu Büscheln vereinigte durchsichtige Krystalle.

Diese schmelzen bei 136° bis 137°, sind aufserordentlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Sie zerfliefsen an feuchter Luft.

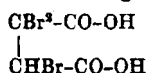
I. 0,2533 Grm. aus Isobrommaleinsäure dargestellt gaben 0,3948 AgBr und 0,0021 metallisches Ag.

*) Diese Annalen, Suppl.-Bd. II, 370.

- II. 0,3231 Grm. aus Monobrommaleinsäure gaben 0,5165 AgBr und 0,0059 metallisches Ag.
 III. 0,2534 Grm. aus Monobrommaleinsäure gaben 0,3908 AgBr und 0,0051 metallisches Ag.
 IV. 0,3689 Grm. aus Monobrommaleinsäure gaben 0,0305 H²O und 0,1903 CO².

| | Berechnet für C ⁴ H ² Br ² O ⁴ | Gefunden | | | |
|----|---|----------|-------|-------|-------|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 13,53 | — | — | — | 13,77 |
| H | 0,84 | — | — | — | 0,92 |
| Br | 67,60 | 66,92 | 67,66 | 67,09 | — |

Diese Säure ist mithin, wie zu erwarten war, reine *Tribrombernsteinsäure*, die nothwendig nach der Formel :



constituirt sein muß.

Die Tribrombernsteinsäure zeigt ein sehr interessantes, von dem der Mono- und Dibrombernsteinsäuren abweichendes Verhalten beim Erhitzen mit Wasser. Erwärmt man ihre wässerige Lösung, so fängt sie bei 60° ungefähr an Kohlensäure zu entwickeln und gleichzeitig spaltet sich Bromwasserstoffsäure ab. Durch kurzes Sieden wird die Zersetzung vollständig. Beim Abkühlen der Lösung scheidet sich, wenn dieselbe nicht zu verdünnt ist, ein Oel aus, das nach einiger Zeit zu weissen perlmutterglänzenden Blättchen erstarrt. Aus der Lösung scheiden sich noch lange Blättchen derselben Substanz aus.

Durch die Analyse wurde dieselbe als *Dibromacrylsäure* C³H²Br²O² erkannt.

- I. 0,2931 Grm. gaben 0,4473 AgBr und 0,0073 metallisches Ag.
 II. 0,1666 Grm. gaben 0,2623 AgBr und 0,0072 metallisches Ag.
 III. 0,3496 Grm. gaben 0,0284 H²O und 0,1996 CO².

| | Berechnet für C ³ H ² Br ² O ² | Gefunden | | |
|----|---|----------|-------|-------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 15,85 | — | — | 15,56 |
| H | 0,87 | — | — | 0,94 |
| Br | 69,57 | 69,08 | 69,67 | — |

Die *Dibromacrylsäure* krystallisirt in sehr großen, prachtvoll glänzenden, blätterigen Krystallen, sie schmilzt bei 85° bis 86° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 243° bis 250°. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich. Beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung scheidet sie sich regelmäfsig als ein farbloses Oel ab, aber dieses erstarrt augenblicklich, wenn man einen Krystall der festen Säure hineinfallen läfst und dann scheidet sich auch aus der überstehenden Flüssigkeit, die übersättigt bleibt, noch eine ansehnliche Menge von Krystallen ab.

Um die Löslichkeit der Säure zu bestimmen stellten wir eine bei 20° gesättigte Lösung derselben nach der Methode von V. Meyer dar.

11,1487 Grm. dieser Lösung wurden mit einem Ueberschuß von kohlenurem Baryum erwärmt und die so erhaltene Lösung von dibromacrylsaurem Baryum vom Ueberschuß abfiltrirt. Aus der Flüssigkeit fällten wir das Baryum als schwefelsaures Salz und erhielten so 0,1895 Grm. BaSO₄; dieses entspricht 0,3741 Grm. Dibromacrylsäure.

100 Th. der bei 20° gesättigten Lösung enthalten demnach 3,355 Th. Dibromacrylsäure.

Dibromacrylsaures Baryum, (C⁸HBr²O²)²Ba + 2½ H²O.

— Eine warme Lösung der Säure wurde mit kohlenurem Baryum neutralisirt. Beim Erkalten der etwas eingedampften Lösung schied sich das Salz in kleinen viereckigen Tafeln ab.

I. 0,3923 Grm. des durch eintägiges Stehen im Exsiccator getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,0264 H²O und gaben 0,1441 SO⁴Ba.

II. 0,136 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0099 Grm. H²O.

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|-----------|----------|------|
| | | I. | II. |
| 2 (C ⁸ HBr ² O ²) | 71,57 | — | — |
| Ba | 21,41 | 21,59 | — |
| 2½ H ² O | 7,02 | 6,73 | 7,27 |
| | 100,00. | | |

Dibromacrylsaures Calcium, $(C^3HBr^2O^2)^2Ca + 3\frac{1}{2}H^2O$, wurde wie das Baryumsalz dargestellt. Es ist, wie dieses, in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten der heifsen Lösung in prächtigen, langen, zu Büscheln vereinigten farblosen Nadeln.

- I. 0,519 Grm. des durch eintägiges Stehen im Exsiccator getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,060 H^2O und gaben 0,1251 SO^2Ca .
- II. 0,3383 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0888 H^2O .

| | Berechnet | Gefunden | |
|---------------------|-----------|----------|-------|
| | | I. | II. |
| 2 $(C^3HBr^2O^2)$ | 81,64 | — | — |
| Ca | 7,13 | 7,09 | — |
| $3\frac{1}{2} H^2O$ | 11,23 | 11,56 | 11,47 |
| | 100,00. | | |

Dibromacrylsäureäthyläther, $C^2HBr^2 \cdot CO \cdot O \cdot C^3H^5$. — Zu einer alkoholischen Lösung der Dibromacrylsäure wurde etwas conc. Schwefelsäure gesetzt, das Gemisch kurze Zeit erwärmt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Es schied sich ein fast farbloses, in Wasser nicht ganz unlösliches Oel ab, welches erst mit kohlen-saurem Natrium, dann mit Wasser gewaschen und nach dem Entwässern analysirt wurde.

0,2954 Grm. gaben 0,0658 H^2O und 0,2558 CO^2 .

| | Berechnet für $C^6H^6Br^2O^2$ | Gefunden |
|----|----------------------------------|----------|
| C | 28,26 | 23,62 |
| H | 2,33 | 2,47 |
| Br | 62,01 | — |

Der Aether bildet eine leicht bewegliche, wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit, die durch Abkühlen nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Er siedet bei 212 bis 214° (Quecksilber ganz im Dampf) unter geringer Zersetzung.

Verhalten der Dibromacrylsäure gegen rauchende Bromwasserstoffsäure. — Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Bromwasserstoffsäure nicht auf die Dibromacrylsäure ein. Eine Probe, welche 4 Tage lang mit einer bei 0° gesättigten Lösung in Berührung gewesen, war vollkommen unverändert geblieben. Auch nachdem eine andere Probe 10 Stunden lang mit Bromwasserstoffsäure von derselben Concentration in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt war, krystallisirte zuerst eine ansehnliche Menge von Dibromacrylsäure, dann eine leichter lösliche, bei 53° schmelzende Säure aus. Nicht wesentlich anders war das Resultat, als bei einem dritten Versuch das Gemisch 16 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt wurde. Da auch hierbei noch Dibromacrylsäure unverändert geblieben war, erhitzen wir endlich bis auf 160°, aber bei dieser Temperatur trat Zersetzung ein, der Röhreninhalt bräunte sich und beim Oeffnen der Röhre entwich Kohlensäure. Die bei 53° schmelzende Säure, welche sehr wahrscheinlich eine Tribrompropionsäure ist, liefs sich nur sehr schwer von der unzersetzt gebliebenen Dibromacrylsäure trennen und sie hat die in Bezug auf ihre Reindarstellung unangenehme Eigenschaft, dafs sie in Berührung mit Wasser augenblicklich ölförmig wird und erst wieder erstarrt, wenn alles Wasser verdunstet ist. Aus Ligroïn, worin sie ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt sie in durchsichtigen Blättern. Wir haben keine zu einer genauen Untersuchung ausreichende Menge von dieser Säure in reinem Zustande unter Händen gehabt.

Die oben beschriebene Tribrombernsteinsäure ist durch ihre Eigenschaften und namentlich durch die grofse Leichtigkeit, mit welcher sie in die ziemlich schwer lösliche, prachtvoll krystallisirende Dibromacrylsäure übergeht, sehr scharf characterisirt. Nun aber hat Bourgoïn *) vor einigen Jahren

*) Compt. rend. 70, 1141; Bull. soc. ch. 1874, I, 404.

eine Tribrombernsteinsäure beschrieben, welche er durch Erhitzen von Dibrombernsteinsäure mit Brom und Wasser auf 102 bis 103° erhalten haben will, die durchaus andere Eigenschaften besitzt. Während unsere Säure an feuchter Luft zerfließlich ist, lösen sich von der von Bourgoïn in 100 Th. Wasser nur 7,68 Th. auf; während unsere Säure bei 136 bis 137° ganz constant schmilzt, bleibt die von Bourgoïn bei 180° noch unverändert, stößt bei 200° saure Dämpfe aus und verflüchtigt sich ohne zu schmelzen. Das Merkwürdigste aber ist, daß sich die Tribrombernsteinsäure von Bourgoïn beim Erhitzen mit Wasser, den Angaben nach glatt, in Bromwasserstoff und Dibrommaleinsäure spaltet.

Diese vollständige, auf jede Einzelheit sich erstreckende Abweichung unserer Beobachtungen von denen von Bourgoïn ist um so auffällender, da sie nicht wohl durch Isomerie erklärt werden kann, wenigstens kann nach unserer heutigen Theorie von der gewöhnlichen Bernsteinsäure nur ein einziges Tribromsubstitutionsproduct existiren; daß aber unsere Tribrombernsteinsäure ein Derivat der gewöhnlichen und nicht der Isobernsteinsäure ist, läßt sich wohl nicht in Zweifel ziehen.

Um wo möglich Aufschluß über diese höchst auffällige Differenz zu erhalten, haben wir noch einige weitere Versuche ausgeführt. Zunächst lag es uns daran, die Zersetzung der Tribrombernsteinsäure mit Wasser quantitativ zu verfolgen, um zu erfahren, ob neben der von uns beobachteten Reaction gleichzeitig noch andere verlaufen, bei denen möglicherweise Dibrommaleinsäure entstehen konnte. Diese hätte dann freilich in den Mutterlaugen von der Dibromacrylsäure enthalten sein müssen, aus welchen es uns nicht möglich gewesen war, eine andere Verbindung in einigermaßen erheblichen Mengen zu isoliren. Wir haben zunächst die bei der

Zersetzung einer abgewogenen Menge von Tribrombernsteinsäure frei werdende Kohlensäure bestimmt.

Zu diesem Zweck wurde die Tribrombernsteinsäurelösung in einen Kolben mit doppelt durchbohrtem Korke gebracht. Durch die eine Durchbohrung ging eine unten capillar ausgezogene und spiralförmig gewundene (um das Aufsteigen von Gasblasen zu verhindern) Sicherheitsröhre, die gegen das Ende des Versuches zum Durchsaugen von CO²-freier Luft diente. Durch die andere Durchbohrung ging ein Rückfluschkühler, dessen oberes Ende mittelst eines Chlorealciumrohres mit einem Liebig'schen Kaliapparat in Verbindung stand. Es wurde langsam bis zum Sieden erwärmt, schliesslich einige Zeit in gelindem Sieden erhalten und dann Luft durchgesaugt.

9,3579 Grm. Tribrombernsteinsäure gaben auf diese Weise 0,9456 CO².

Bei einer vollständigen Zersetzung hätten erhalten werden müssen 1,16 Grm. CO².

Bei einem zweiten Versuche bestimmten wir annähernd die Menge der gebildeten Dibromacrylsäure durch Abwägen der auskrystallisirten Menge und Berechnen der in Lösung gebliebenen mittelst der oben angegebenen Löslichkeit der Dibromacrylsäure in Wasser von 20°. Diese Methode ist nicht genau, da die Löslichkeit der Dibromacrylsäure durch die Gegenwart von Bromwasserstoff oder von einer vielleicht durch eine andere Zersetzung entstandenen Säure verändert werden kann. Um diesen Fehler zu vermindern wurde eine ziemlich grosse Menge Wasser angewandt.

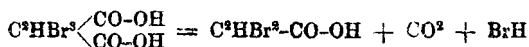
11,193 Grm. mit 100 CC. Wasser am Rückfluschkühler gekocht gaben:

| | |
|----------------------------|------------|
| auskrystallisirte Säure | 2,353 Grm. |
| in Lösung gebliebene Säure | 3,472 „ |
| | <hr/> |
| | 5,825 Grm. |

Bei vollständiger Zersetzung hätten 7,25 Grm. Dibromacrylsäure erhalten werden müssen.

Die Bestimmung der Kohlensäure ergibt, dass 81,6 pC.,

die Bestimmung der Dibromacrylsäure, dafs 80,9 pC. der angewandten Tribrombernsteinsäure in der angegebenen Weise zersetzt worden sind. Man ist deshalb wohl berechtigt, die Zersetzung durch die Gleichung :



auszudrücken und, wenn überhaupt Dibrommaleinsäure entsteht, woran wir zweifeln müssen, die Bildung derselben als eine ganz unwesentliche Nebenreaction zu bezeichnen.

Wir haben es für nöthig gehalten, auch den Versuch, der Bourgoin zur Tribrombernsteinsäure führte, zu wiederholen und dabei ganz genau nach seinen Angaben verfahren. Wir erhielten so eine weifse Masse, die sich sofort als ein Gemenge erwies. Durch Behandeln mit kaltem Wasser wurde eine leicht lösliche Säure ausgezogen, welche nach wiederholter Krystallisation in kleinen, zu Halbkugeln vereinigten Kryställchen erhalten wurde, die durch ihren Schmelzpunkt (112°), ihre Flüchtigkeit mit den Wasserdämpfen als Dibrommaleinsäure (oder richtiger wohl Dibromfumarsäure) erkannt wurde. Der in Wasser schwerer lösliche Theil verhielt sich beim Erhitzen im Capillarröhrchen wie die Dibrombernsteinsäure und wie Bourgoin's Tribrombernsteinsäure. Die Brombestimmung zeigte, dafs es Dibrombernsteinsäure war; denn

0,2809 Grm. gaben 0,3118 AgBr und 0,003 metallisches Ag.

| | Berechnet für | | |
|----|---|---|----------|
| | $\text{C}^4\text{H}^2\text{Br}^2\text{O}^4$ | $\text{C}^4\text{H}^2\text{Br}^2\text{O}^4$ | Gefunden |
| Br | 57,97 | 67,60 | 58,36. |

Die Hauptreaction war also bei unserm Versuch so verlaufen, dafs ein Theil der Dibrombernsteinsäure durch das Erhitzen mit Wasser in Bromwasserstoff und Brommaleinsäure zerlegt und die letztere durch das Brom in Dibrommaleinsäure verwandelt worden ist, ein anderer Theil der Dibrombernsteinsäure war unverändert geblieben:

Berücksichtigt man nun weiter, dafs auch Kekulé durch Erhitzen der Dibrombernsteinsäure mit Wasser und überschüssigem Brom keine Tribrombernsteinsäure erhalten hat und dafs die von Bourgoïn mitgetheilte Analyse nur schlecht mit der Formel der Tribrombernsteinsäure übereinstimmt (der Gehalt an Kohlenstoff sowohl wie an Brom wurde um mehr als 1 pC. zu hoch gefunden), so ist man wohl zu der Annahme berechtigt, dafs Bourgoïn diese Säure überhaupt gar nicht unter Händen gehabt habe, dafs das, was er für Tribrombernsteinsäure hielt, ein Gemenge war und die daraus durch Kochen mit Wasser erhaltene Dibrommaleïnsäure (Dibromfumarsäure) nicht dabei entstanden, sondern schon fertig gebildet in dem Gemenge enthalten gewesen ist.

Fassen wir schliesslich die für den Zweck dieser Arbeit wesentlichen Resultate kurz zusammen und betrachten die Eigenschaften der Monobrommaleïnsäure und der Isobrommaleïnsäure im Vergleich mit denen der Maleïnsäure und der Fumarsäure, so ergibt sich :

1) Monobrommaleïnsäure und Isobrommaleïnsäure spalten sich beide durch Destillation in Monobrommaleïnsäureanhydrid und Wasser, die sich beim Umschütteln zu Monobrommaleïnsäure vereinigen.

Maleïnsäure und Fumarsäure geben bei der Destillation Maleïnsäureanhydrid.

2) Durch Kochen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure geht Monobrommaleïnsäure in Isobrommaleïnsäure über *).

Maleïnsäure verwandelt sich bei der gleichen Behandlung in Fumarsäure.

3) Mit rauchender Bromwasserstoffsäure behandelt, addirt Monobrommaleïnsäure gleich Bromwasserstoff bei gewöhnlicher

*) Anschütz briefliche Mittheilung, von uns bestätigt gefunden.

Temperatur unter theilweiser Umlagerung zu Isobrommaleinsäure.

Isobrommaleinsäure verbindet sich damit erst bei langem Stehen, rasch dagegen bei 100°.

Maleinsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure behandelt lagert rasch Bromwasserstoff an, indem sie theilweise in Fumarsäure übergeht.

Fumarsäure bleibt mit Bromwasserstoff in der Kälte unverändert, verbindet sich damit erst bei 100°.

4) Monobrommaleinsäure verbindet sich mit Leichtigkeit mit Brom in der Kälte.

Bei der Isobrommaleinsäure geht die Vereinigung mit Brom langsamer von statten.

Maleinsäure verbindet sich augenblicklich mit Brom zu Isodibrombernsteinsäure, unter theilweiser Umlagerung in Fumarsäure.

Fumarsäure und Brom vereinigen sich in der Kälte zu Dibrombernsteinsäure nur bei lange dauernder Einwirkung.

Berücksichtigt man noch, dass die bei allen nassen Reactionen nicht umlagerungsfähige Isobrommaleinsäure durch Behandlung mit Natriumamalgam Fumarsäure giebt; ferner dass die Bildung von Fumarsäure aus Monobrommaleinsäure nur der Leichtigkeit zuzuschreiben ist, mit der die Maleinsäure in die, einem stabileren Gleichgewicht der Atome entsprechende Fumarsäure übergeht, so muss man die Isobrommaleinsäure als *Bromfumarsäure*, die Monobrommaleinsäure als die wirkliche *Brommaleinsäure* ansehen.

Die einzige Erscheinung, welche mit den in der ersten Abhandlung aufgestellten Constitutionsformeln im Widerspruch zu stehen schien, ist hierdurch in vollständigen Einklang mit denselben gebracht und diese Formeln selbst haben durch eine Anzahl neuer Thatsachen eine nicht unwesentliche Bestätigung gefunden.

II. Untersuchungen über das Römisch-Camillenöl.

Nachdem die Angelicasäure bereits im Jahre 1841 von Buchner *) aus der Wurzel von *Angelica Archangelica* dargestellt und später auf Liebig's Veranlassung von Meyer und Zenner **) etwas genauer untersucht war, wies im Jahre 1848 Gerhardt ***) nach, daß man diese Säure leichter durch geeignete Behandlung des flüchtigen Oels von *Anthemis nobilis* mit Kalihydrat erhalten könne. Mehr auf Vermuthung als auf exacten Beobachtungen fußend, nahm Gerhardt an, daß das Oel neben einem bei 175° siedenden Kohlenwasserstoff einen sauerstoffhaltigen Körper C^8H^8O enthalte, der nach ihm das Aldehyd der Angelicasäure sein sollte. Spätere Arbeiten von Chiozza †), von Jaffé ††) und Anderen haben manche der Angaben von Gerhardt berichtigt, aber unsere Kenntnisse über die eigentlichen Bestandtheile des Römisch-Camillenöls nicht wesentlich vermehrt. Erst vor einigen Jahren publicirte Demarcay †††) Versuche, welche zu ganz anderen Folgerungen führten, als die von Gerhardt. Auch ihm gelang es nicht, einen einzigen Bestandtheil des Oels rein daraus abzuscheiden, aber durch ein genaueres Studium der Producte, welche bei der Zersetzung des Oels mit pulverigem oder alkoholischem Kali auftraten, kam er zu dem Schlusse, daß das Oel im Wesentlichen ein

*) Diese Annalen **42**, 226.

) Daselbst **55, 317.

***) Ann. chim. phys. [3] **24**, 98; diese Annalen **67**, 235.

†) Ann. chim. phys. [3] **29**, 435; diese Annalen **66**, 261.

††) Diese Annalen **135**, 291.

†††) Compt. rend. **77**, 360.

Gemenge der Butyl- und Amyläther der Angelicasäure und Valeriansäure sei.

Eine Untersuchung über die einzelnen Bestandtheile des Römisch-Camillenöls lag ursprünglich nicht in dem Plane meiner Arbeit, wohl aber ein genaueres Studium der Angelicasäure, und zu diesem wurde ich um so mehr angeregt, als Demarçay *) die merkwürdige Beobachtung publicirte, dafs die Angelicasäure mit Brom dasselbe Additionsproduct, wie die Methylcrotonsäure, gebe und durch Destillation dieses gebromten Products die Angelicasäure in die isomere Methylcrotonsäure übergeführt werden könne. Ich veranlafste deshalb Herrn H. Kopp, eine gröfsere Menge von Angelicasäure durch Verseifung von Römisch-Camillenöl darzustellen. Dabei traten uns aber so unerwartete, mit den früheren Angaben nicht in Einklang zu bringende Erscheinungen entgegen, dafs es mir wünschenswerth erschien, das Oel selbst und seine einzelnen Bestandtheile genauer kennen zu lernen. Herr Kopp beschäftigte sich nur mit der Trennung, Reindarstellung und Charakterisirung der von ihm durch Verseifung erhaltenen Säuren, Herr Köbig hat dann das Oel selbst durch fractionirte Destillation in seine Bestandtheile zerlegt und diese genauer studirt. Die genauere Untersuchung der beiden aus dem Oel gewonnenen ungesättigten Säuren, der Angelicasäure und der Tiglinsäure, übernahm Herr Pagenstecher. Ich theile im Folgenden die Resultate in der Reihenfolge, wie sie gewonnen wurden, mit und bemerke nur noch, dafs das Oel zu allen Versuchen aus der bekannten Fabrik von Schimmel & Comp. in Leipzig bezogen wurde und dafs die genannten Herren die volle Garantie dafür übernahmen, dafs es rein und unverfälscht war.

*) Compt. rend. 80, 1400.

1) Ueber die bei der Verseifung des Römisch-Camillenöls auftretenden organischen Säuren; von *Hermann Kopp* aus Crailsheim.

Anfänglich wurde das Oel nach dem von Jaffé verbesserten Verfahren von Gerhardt zersetzt. Die Ausbeute an Säuren war aber geringer und die ganze Operation viel weniger bequem, als bei der Anwendung von alkoholischem Kali. Bei der Zersetzung größerer Mengen von Oel bedienten wir uns deshalb ausschliesslich des alkoholischen Kali's.

Je 100 Grm. Oel wurden mit 200 Grm. gewöhnlichem Alkohol und 56 Grm. käuflichem Stangenkali 8 bis 10 Stunden am Rückflusskühler im siedenden Wasserbade erhitzt. Dann wurde der Alkohol durch Destillation aus dem Wasserbade größtentheils entfernt und nach dem Zusatz von Wasser die Destillation über freiem Feuer so lange fortgesetzt, als mit den Wasserdämpfen noch Oeltröpfchen übergingen. Die rückständige stark alkalische Flüssigkeit wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dann so lange unter zeitweiliger Erneuerung des Wassers destillirt, bis das Destillat nicht mehr stark sauer reagirte. Dabei ging anfangs mit dem Wasser ein farbloses klares Oel in reichlicher Menge über, welches abgehoben und gesammelt wurde; später wurde das Destillat milchig, zuweilen traten auch gegen Ende der Operation einzelne Krystalle (von der nachher zu beschreibenden Tiglinsäure) auf. Die gesammten wässerigen Destillate wurden dann mit kohlensaurem Natrium bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, zur Trockne verdunstet und der Rückstand in einem cylindrischen Gefäß unter guter Abkühlung mit einem kalten Gemisch von gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und Wasser zersetzt. Das auf der Oberfläche sich ansammelnde Oel wurde abgehoben, durch Schütteln mit wenig Wasser gewaschen, dann mit dem von den ersten Destillaten direct abgehobenen Oel vereinigt und

das Ganze einer sehr oft wiederholten sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen. Dabei wurde anfänglich in folgenden Fractionen aufgefangen : bis 120° , 120 bis 150° , 150 bis 170° , 170 bis 175° , 175 bis 178° , 178 bis 181° , 181 bis 184° , 184 bis 187° , 187 bis 190° , 190 bis 195° . Später wurden die unter 170° siedenden Theile für sich fractionirt und in Fractionen von je 5° aufgefangen. Es stellte sich bald heraus, dafs das ganze Oel sich in drei Hauptgemengtheile zerlegen liefs, die zwischen 150 und 160° , zwischen 181 und 187° und zwischen 190 und 195° sich ansammelten; alle anderen Destillate nahmen bei jedem abermaligen Durchdestilliren an Quantität ab und waren schliesslich so gering geworden, dafs die weitere Destillation keinen Zweck mehr hatte.

Die Destillate von 150 bis 160° trübten sich bei jeder neuen Destillation milchig und schieden eine kleine Menge eines weissen amorphen Pulvers ab. So verhält sich, wie wir in der ersten Abhandlung (diese Annalen **188**, 47) mitgetheilt haben, die bei $160,5^{\circ}$ siedende Methacrylsäure und die Gegenwart dieser Säure in den niedriger siedenden Portionen kann, wie wir glauben, kaum bezweifelt werden, wenn auch unsere anfängliche Meinung, dafs sie den Hauptbestandtheil dieser Antheile ausmache, sich nicht bestätigte und es uns nicht gelang, sie in reinem Zustande daraus zu isoliren. Bei der weiteren Zerlegung der zwischen 150 und 160° übergegangenen Flüssigkeit in Fractionen von 2 zu 2° sammelte sich bald in dem Gefäfs von 151 bis 153° die grösste Menge an und diese ging, als sie nochmals für sich mit einem Thermometer, bei dem das Quecksilber sich ganz im Dampf befand, destillirt wurde, vollständig zwischen 154 und 155° über.

Die Analyse dieser Fraction, welche eine wasserhelle, stark nach Buttersäure riechende Flüssigkeit bildete, gab folgende Resultate :

I. 0,2288 Grm. gaben 0,4552 CO² und 0,175 H²O.

II. 0,2307 " " 0,4645 " " 0,1793 "

| | Berechnet für | | Gefunden | |
|---|--|--|----------|-------|
| | C ⁴ H ⁶ O ² | C ⁴ H ⁸ O ² | I. | II. |
| C | 54,54 | 55,81 | 54,26 | 54,91 |
| H | 9,09 | 6,97 | 8,49 | 8,63. |

Man sieht, daß die Säure die Zusammensetzung der Buttersäure hat, daß ihr aber noch eine kleine Menge einer an Wasserstoff ärmeren Säure, und diese kann dem Siedepunkt und dem oben erwähnten sehr charakteristischen Verhalten nach nur Methacrylsäure sein, beigemischt war. Die Buttersäure konnte des niedrigen Siedepunkts wegen nicht wohl die normale Säure, sondern mußte Isobuttersäure sein. Zum sicheren Nachweis der letzteren haben wir aus dem Destillate das Calciumsalz dargestellt. Dieses krystallisirte in den sehr charakteristischen langen Prismen, war in heißem Wasser leichter löslich als in kaltem und hatte die Zusammensetzung des isobuttersauren Calciums (C⁴H⁷O²)₂Ca + 5 H²O.

0,219 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,065 H²O und gaben 0,0982 SO⁴Ca.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| 2 (C ⁴ H ⁷ O ²) | 57,24 | — |
| Ca | 13,16 | 13,19 |
| 5 H ² O | 29,60 | 29,68 |
| | 100,00. | |

Bei den höher siedenden Theilen zeigte sich nach einiger Zeit die merkwürdige Erscheinung, daß sich aus den zwischen 181 und 184° und zwischen 184 und 187° aufgefangenen Destillaten nach mehrstündigem Stehen große wohlausgebildete Krystalle (die auf den ersten Blick wie Kalkspathrhomboëder aussahen und vollkommen wasserhell und durchsichtig waren, bei genauerer Betrachtung aber sich als monoklin herausstellten) abschieden, während die nächstfolgende Fraction 187 bis 190° vollkommen flüssig blieb, die dann folgende, zwischen 190 und 195° aufgefangene aber wieder Krystalle

abschied. Ein vorläufiger Versuch zeigte, daß die aus den Fractionen 181 bis 184° und 184 bis 187° abgeschiedenen Krystalle aus der gleichen Substanz bestanden, daß sie aber im Schmelzpunkt und allen anderen Eigenschaften durchaus verschieden von den Krystallen aus der Fraction 190 bis 195° waren. Die Krystalle wurden nun von den flüssig gebliebenen Theilen getrennt und mit den letzteren die systematische fractionirte Destillation fortgesetzt. Nach jedem Durchdestilliren ließen wir die Destillate einige Zeit stehen. Es wiederholte sich dann die oben beschriebene Erscheinung, immer blieb die Fraction 187 bis 190° vollständig flüssig, während sich aus den nächst niedrigeren und nächst höheren Fractionen Krystalle abschieden. Diese wurden wieder gesammelt, die flüssig gebliebenen Theile wieder destillirt und so fortgeföhren, bis schließlicöh nur noch so wenig Flüssigkeit vorhanden war, daß die Operation unterbrochen werden mußte. Die beiden verschiedenartigen Krystallisationen wurden dann durch Abpressen zwischen Fließpapier von der anhängenden Flüssigkeit vollständig befreit und jede für sich genauer untersucht.

Die aus den Fractionen unter 187° erhaltenen Krystalle schmolzen bei 45 bis 45,5° und siedeten ganz constant bei 185° *); die aus den Fractionen über 190° dagegen schmolzen ganz constant bei 64,5° und siedeten eben so constant bei 198,5°.

Wir hatten also auf diese Weise zwei durchaus von einander verschiedene Säuren und jede von ihnen in reinem Zustande erhalten. Die Analyse ergab, daß die beiden Säuren

*) Bei den Siedepunktsbestimmungen befand sich die Quecksilbersäule des Thermometers ganz im Dampf, bei der fractionirten Destillation aber bringen wir das Thermometer immer so an, daß die Kugel sich nur wenig unter der schräg angesetzten Röhre des Destillationsapparates befindet.

die gleiche, durch die Formel $C^5H^8O^2$ ausdrückbare Zusammensetzung haben.

- I. 0,2377 Grm. der bei $64,5^\circ$ schmelzenden, bei $198,5^\circ$ siedenden Säure gaben $0,524 CO^2$ und $0,178 H^2O$.
 II. 0,2605 Grm. der bei $45,5^\circ$ schmelzenden, bei 185° siedenden Säure gaben $0,571 CO^2$ und $0,193 H^2O$.

| | Berechnet für $C^6H^8O^2$ | Gefunden | |
|---|------------------------------|----------|-------|
| | | I. | II. |
| C | 60,00 | 60,12 | 59,78 |
| H | 8,00 | 8,32 | 8,23. |

Nach früheren Beobachtungen soll die Angelicasäure bei 45° schmelzen und ihr Siedepunkt bei 191° liegen. Eine Säure mit diesen Eigenschaften existirt nicht. Bedenkt man, dafs bei unseren Siedepunktsbestimmungen das Quecksilber ganz im Dampf war, der Siedepunkt also beträchtlich höher, als bei den älteren Bestimmungen gefunden werden mußte, so erkennt man leicht, dafs als Eigenschaften der Angelicasäure der Schmelzpunkt der einen Säure und der Siedepunkt der anderen angegeben ist.

Wir behalten für die niedriger schmelzende und niedriger siedende Säure den Namen *Angelicasäure* bei. Die andere Säure ist unzweifelhaft identisch mit der *Tiglinssäure*, welche Geuther *) aus dem Crotonöl erhielt und die nach ihm bei 61 bis 64° schmilzt und bei $201,1^\circ$ (corrigirt) siedet. Diese Säure aber ist, wie Geuther schon vermuthete und wie in der allerletzten Zeit Schmidt und Berendes **) nachgewiesen haben, wieder identisch mit der Methylcrotonsäure von Frankland und Duppa.

Angelicasäure Salze.

Angelicasäures Calcium, $(C^5H^7O^2)^2Ca + 2H^2O$. — Wird eine mit kohlensaurem Calcium neutralisirte Lösung der Ange-

*) Zeitschrift für Chemie N. F. 6, 26 und 551.

**) Diese Annalen 101, 94.

licasäure auf dem Wasserbade so weit eingedampft, daß sich schon in der Wärme reichlich Krystalle abgeschieden haben, so lösen sich diese beim Erkalten und nach einigem Stehen vollständig wieder auf und diese Lösung kann dann bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator noch ziemlich weit verdunstet werden, bevor sich wieder Krystalle abscheiden. Gießt man nachher von diesen die Mutterlauge ab und erwärmt letztere in einer verschlossenen Röhre im Wasserbade allmähig, so scheiden sich schon bei 35 bis 40° prachtvoll glänzende, lange, nadelförmige Krystalle ab, deren Quantität bei steigender Temperatur rasch zunimmt; bei 60 bis 70° ist die ganze Flüssigkeit in einen steifen Krystallbrei verwandelt, so daß man die Röhre umkehren kann, ohne daß etwas abfließt. In der Kälte löst sich das abgeschiedene Salz nach einiger Zeit vollständig klar wieder auf. Das Salz ist demnach in kaltem Wasser viel leichter löslich als in warmem, es gleicht darin dem normalbuttersauren Calcium, aber die Erscheinung beim Erhitzen der kalt gesättigten wässerigen Lösung ist hier noch schöner als beim buttersauren Calcium, weil sich das Salz in langen stark glänzenden Krystallen abscheidet, welche allmähig die ganze Flüssigkeit durchsetzen.

Zur Analyse diente das bei gewöhnlicher Temperatur auskrystallisirte Salz.

0,2855 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0298 H²O und gaben 0,1162 SO⁴Ca.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| 2 (C ⁶ H ⁷ O ²) | 72,27 | — |
| Ca | 14,59 | 14,51 |
| 2 H ² O | 13,14 | 12,66 |
| | <hr/> | |
| | 100,00. | |

Zur Löslichkeitsbestimmung des Salzes wurde die Mutterlauge benutzt, welche von den im Exsiccator gebildeten Krystallen bei 17,5° Temperatur abgossen war. Aus ihr wurde

das Calcium mit oxalsaurem Ammonium gefällt, als schwefelsaures Calcium gewogen und daraus die Menge des Salzes berechnet.

4,9655 Grm der Lösung gaben 0,6542 SO^4Ca , entsprechend 1,145 wasserfreiem angelicasaurem Calcium.

3,6652 Grm. Lösung gaben 0,4807 SO^4Ca , entsprechend 0,841 wasserfreiem angelicasaurem Calcium.

100 Th. der bei $17,5^\circ$ gesättigten Lösung enthalten nach der ersten Bestimmung 23,05 Th., nach der zweiten 22,95 Th., im Mittel demnach 23 Th. wasserfreies Salz.

Angelicasaures Baryum, $(\text{C}^5\text{H}^7\text{O}^2)^2\text{Ba} + 4\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$. — Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und kaum in isolirt ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Die Lösung verdunstet im Exsiccator zu einem sehr kleinen Volumen und erstarrt dann von einem Punkte aus zu einer strahlig krystallinischen Masse, von der die Mutterlauge nicht mehr durch Abgießen, sondern nur noch durch Abpressen getrennt werden kann. Das Salz verwittert über Schwefelsäure und schmilzt beim Erwärmen in seinem Krystallwasser.

0,287 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0555 Wasser und 0,2235 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,156 SO^4Ba .

| | Berechnet | Gefunden |
|----------------------------------|-----------|----------|
| $4\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ | 19,47 | 19,34 |
| Ba | 40,90 | 41,04. |

Angelicasaures Silber, $\text{C}^5\text{H}^7\text{O}^2\text{Ag}$. — Salpetersaures Silber fällt aus der Lösung des Calciumsalzes einen weissen, sich rasch zu Boden setzenden Niederschlag, der aus siedendem Wasser umkrystallisirt und so in farblosen, aber am Licht sich leicht etwas färbenden, federartigen kleinen Krystallen erhalten wurde.

0,2128 Grm. des bei 60 bis 70° getrockneten Salzes gaben 0,1109 Ag.

| | Berechnet | Gefunden |
|----------------------------------|---|----------|
| $\text{C}^5\text{H}^7\text{O}^2$ | 47,83 | — |
| Ag | 52,17 | 52,11 |
| | <hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/> | |
| | 100,00. | |

Angelicasaures Kalium. — Die Lösung des Calciumsalzes wurde mit reinem kohlensaurem Kalium genau ausgefällt und das Filtrat eingedampft. Es hinterblieb ein weißes krystallinisches, in Wasser sehr leicht lösliches, an der Luft zerfließliches Salz.

Tiglinsäure Salze.

Die Salze der Tiglinsäure sind durchaus verschieden von den angelicasauren, namentlich sind sie in Wasser viel weniger löslich, als diese.

Tiglinsaures Calcium, $(C^6H^7O^2)^2Ca + 3H^2O$. — Das Salz krystallisirt in farblosen, weißen, blätterigen Krystallen, die sich häufig zu großen warzenförmigen Aggregaten vereinigen. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in siedendem viel leichter löslich.

I. 0,2355 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0425 H^2O und gaben 0,1085 SO^4Ca .

II. 0,2557 Grm. verloren bei 100° 0,0457 H^2O und gaben 0,1196 SO^4Ca .

| | Berechnet | Gefunden | |
|-----------------|-----------|----------|-------|
| | | I. | II. |
| 2 $(C^6H^7O^2)$ | 67,81 | | |
| Ca | 13,70 | 13,55 | 13,74 |
| 3 H^2O | 18,49 | 18,05 | 17,87 |
| | 100,00. | | |

Zur Löslichkeitsbestimmung wurde eine gesättigte Lösung des Salzes nach V. Meyer dargestellt und in dieser die Menge des Calciums bestimmt.

2,3972 Grm. der bei 17° gesättigten Lösung gaben 0,0831 SO^4Ca , entsprechend 0,145 wasserfreiem tiglinsaurem Calcium.

3,8215 Grm. der bei 14° gesättigten Lösung gaben 0,1351 SO^4Ca , entsprechend 0,2362 wasserfreiem tiglinsaurem Calcium.

Nach der ersten Bestimmung enthalten 100 Th. der bei 17° gesättigten Lösung 6,05 Th., nach der zweiten 100 Th. der bei 14° gesättigten Lösung 6,18 Th. wasserfreies Salz *).

*) Ein solches Salz kann, namentlich wenn es sich um einen Ver-

Tiglinsaures Baryum, $(C^5H^7O^2)^2Ba + 4H^2O$. — Das Salz ist in Wasser leichter löslich, als das Calciumsalz, aber sehr viel schwerer als das angelicasaure Baryum. Es krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in kleinen, harten, prismatischen Krystallen.

0,2383 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0415 H^2O und gaben 0,1363 SO^4Ba .

| | Berechnet | Gefunden |
|-----------------|-----------|----------|
| 2 $(C^5H^7O^2)$ | 48,65 | — |
| Ba | 33,66 | 33,63 |
| 4 H^2O | 17,69 | 17,41 |
| | 100,00. | |

Die Löslichkeitsbestimmung wurde genau wie beim Calciumsalz ausgeführt.

7,2499 Grm. der bei 16° gesättigten Lösung gaben 0,7886 SO^4Ba , entsprechend 1,134 wasserfreiem tiglinsaurem Baryum.

5,876 Grm. der bei $17,5^\circ$ gesättigten Lösung gaben 0,6447 SO^4Ba , entsprechend 0,927 wasserfreiem tiglinsaurem Baryum.

Nach der ersten Bestimmung sind demnach in 100 Th. Lösung bei 16° : 15,6 Th., nach der zweiten in 100 Th. der Lösung bei $17,5^\circ$: 15,7 Th. wasserfreies Salz.

Nach Geuther und Fröhlich enthält das krystallisirte tiglinsaure Baryum 5 Mol. Krystallwasser, allein Schmidt und Berendes fanden in Uebereinstimmung mit uns nur 4 Mol.

Tiglinsaures Silber, $C^5H^7O^2Ag$. — Das Salz ist gleichfalls in Wasser weniger löslich, als das angelicasaure, läßt sich aber doch noch aus siedendem Wasser umkrystallisiren und so in kleinen weissen, federartig gruppirten Krystallen erhalten.

gleich mit dem angelicasauren handelt, gewiß mit Recht als ein ziemlich schwer lösliches bezeichnet werden, auch wenn die Herren Schmidt und Berendes (diese Annalen 1811, 112) an diesem Ausdruck einen Anstoß nehmen.

0,1763 Grm. des bei 60 bis 70° getrockneten Salzes gaben 0,092 Ag.

| | Berechnet | Gefunden |
|--|-----------|----------|
| C ⁵ H ⁷ O ² | 47,83 | — |
| Ag | 52,17 | 52,18 |
| | 100,00. | |

Tiglin-saures Kalium, C⁵H⁷O²K, wurde aus dem Calciumsalz durch genaues Ausfällen mit kohlen-saurem Kalium erhalten. Es krystallisirt aus Wasser leicht in büschelförmig vereinigten kleinen nadelförmigen Krystallen, welche an der Luft nicht feucht werden. Das Salz ist wasserfrei.

0,132 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° nur 0,004 Grm. (= 3 pC., 1 Mol. H²O verlangt 11,5 pC. H²O) an Gewicht und gaben 0,081 Grm. SO⁴K².

| | Berechnet | Gefunden |
|--|-----------|----------|
| C ⁵ H ⁷ O ² | 71,74 | — |
| K | 28,26 | 28,36 |
| | 100,00. | |

Umwandlung der Angelicasäure in Tiglinsäure. — Nachdem über die vorstehenden Versuche in einer vorläufigen Mittheilung *) berichtet worden war, theilte Demarçay **) die sehr interessante Beobachtung mit, dafs die Angelicasäure durch Einwirkung von Wärme oder concentrirter Schwefelsäure in die isomere Tiglinsäure übergehe. Wir können diese Angabe vollständig bestätigen. Bei der Wiederholung des Versuchs von Demarçay verfahren wir so, dafs wir reine Angelicasäure in einer mit Rückflusskühler verbundenen Destillirkugel, deren Halsrohr verschlossen war, auf dem Sandbade in gelindem Sieden hielten und von Zeit zu Zeit die Masse erkalten und mehrere Stunden meistens über Nacht stehen liefsen. Nach 4 stündigem Kochen hatte sich die Säure gelb gefärbt und erstarrte beim Erkalten nicht mehr vollständig.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 9, 1195.

**) Compt. rend. 33, 906.

Die abgeschiedenen Krystalle waren unveränderte Angelicasäure. Nach 13 stündigem Kochen blieb die Masse beim Erkalten und langem Stehen vollständig flüssig, ebenso nach 26 stündigem Kochen; nach 34 Stunden schieden sich beim Erkalten einige Krystalle ab, aber diese waren nicht mehr Angelicasäure, sondern Tiglinsäure. Nach 40 stündigem Kochen wurde beim Erkalten alles fest und als jetzt die stark braun gefärbte Masse destillirt wurde, ging nahezu die ganze Menge bei $198,5^{\circ}$, dem Siedepunkt der Tiglinsäure, über und der Schmelzpunkt der destillirten Säure lag bei $64,5^{\circ}$.

Die bei diesem Versuche beobachteten Erscheinungen deuten darauf hin, dafs ein Gemenge der beiden festen Säuren in einem bestimmten Verhältnifs bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sein mufste. In der That blieb, als wir gleiche Gewichtstheile der beiden reinen Säuren zusammenschmolzen, die erkaltete Masse noch nach längerem Stehen flüssig und nur ganz allmählig schieden sich daraus ein paar Krystalle aus, die Tiglinsäure waren. Um ein bei gewöhnlicher Temperatur ganz flüssig bleibendes Gemenge zu erhalten, mufs also die Angelicasäure etwas vorherrschen. Darin liegt nun auch die Ursache der bei der fractionirten Destillation beobachteten auffälligen Erscheinungen. Die zwischen 187 und 190° aufgefangene Fraction enthielt die beiden Säuren in dem Verhältnifs, in welchem sie bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleiben; in den nächst niedriger siedenden Theilen mufste überschüssige Angelicasäure, in den nächst höheren aber überschüssige Tiglinsäure enthalten sein. Dieser Ueberschufs krystallisirte beim Erkalten aus. Nach der Entfernung der Krystalle mufste sich bei der Destillation annähernd dasselbe Verhältnifs in den Gemengtheilen, wie vorher, wieder herstellen, und so war trotz der Nähe der Siedepunkte doch eine scharfe Trennung beider Säuren möglich. Bei jeder Destillation hat sich aufserdem unzweifelhaft eine gewisse Menge

von Angelicasäure in Tiglinsäure verwandelt; aber nach den obigen Zeitbestimmungen kann diese Menge nur eine sehr geringe gewesen sein und die von Demarçay ausgesprochene Vermuthung, dafs die ganze Menge von Tiglinsäure, die wir unter Händen gehabt haben, erst durch die Destillation selbst aus der Angelicasäure entstanden sei, ist, wie übrigens auch in der folgenden Abhandlung noch besonders gezeigt werden wird, sicherlich unrichtig.

Wir erhielten aus dem Römisch-Camillenöl nahezu gleiche Quantitäten von Angelica- und Tiglinsäure, die Menge der Isobuttersäure war erheblich geringer. Aufser diesen drei Säuren und der, wenn auch nicht isolirten, so doch mit grofser Wahrscheinlichkeit von uns nachgewiesenen Methacrylsäure waren keine Säuren in irgend erheblicher Menge durch Verseifung aus unserem Oel entstanden, namentlich deutete durchaus Nichts auf die Gegenwart von Valeriansäure hin, deren Aether nach Demarçay Hauptbestandtheile des Oels sein sollen.

2) Ueber die einzelnen Bestandtheile des Römisch-Camillenöls; von Julius Köbig.

Die vorstehende Untersuchung machte es sehr wünschenswerth, die Verbindungen, welche das Römisch-Camillenöl enthielt, selbst zu isoliren, oder wenigstens so weit wie möglich rein darzustellen, um ihre Zusammensetzung und ihre chemische Natur zu erforschen. Demarçay *) hatte schon einen Anlauf gemacht, das Oel durch fractionirte Destillation zu zerlegen, aber er war auf halbem Wege stehen geblieben, indem er dasselbe nur in drei gröfsere Fractionen von den Siedepunkten 177 bis 184°, 194 bis 200° und 230 bis 250° zer-

*) Compt. rend. 27, 360.

legte; Fractionen, die selbstverständlich keine chemischen Verbindungen in annähernd reinem Zustande, sondern noch Gemenge waren. Nur eine mit Geduld und Ausdauer lange Zeit fortgesetzte systematische fractionirte Destillation konnte hier zum Ziele führen.

Bei der ersten Destillation des sorgfältig entwässerten Oels, wobei von je 5 zu 5 Graden die Vorlagen gewechselt wurden, begann das Oel bei 140° zu sieden, dann stieg das Thermometer gleichmäfsig und verhältnifsmäfsig rasch bis 180° . Zwischen 180 und 200° ging der grösste Theil des Oels über, aber ohne dafs das Thermometer irgendwo längere Zeit stationär blieb. Bei 220° wurde die Destillation abgebrochen, weil von hier an, wie es schien, Zersetzung eintrat. Etwa $\frac{1}{3}$ von dem Oel war bei dieser Temperatur noch im Destillationsgefäfs. Nach oft wiederholter Destillation verringerten sich die Fractionen 185 bis 190° und 190 bis 195° immer mehr, so dafs es praktisch schien, hier die fractionirte Destillation derart zu theilen, dafs die unter 190° und die über 190° siedenden Theile jede für sich weiter fractionirt wurden. Das unter 190° Uebergegangene liefs sich verhältnifsmäfsig leicht in zwei nahezu constant siedende Fractionen von 147 bis 148° und von 177 bis $177,5^{\circ}$ zerlegen. Die Trennung der über 190° siedenden Theile war sehr viel langwieriger und mühsamer, weil das Thermometer von 200 bis 206° lange Zeit ganz gleichmäfsig stieg. Es mufste schliefslich von 1 zu 1° , ja von $\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{2}^{\circ}$ aufgefangen werden, um eine annähernde Trennung zu erzielen. So wurden aber endlich zwei gröfsere Fractionen erhalten, die ziemlich constant bei 200 bis 201° und bei 204 bis 205° übergingen, während die drei dazwischen liegenden, je innerhalb eines Grades aufgefangenen Fractionen an Quantität erheblich geringer waren. So war das Oel endlich in fünf gröfsere Theile getheilt :

- | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1) Fraction von 147 bis 148° | } Quecksilberfaden ganz im Dampf *), |
| 2) " " 177 " 177,5° | |
| 3) " " 200 " 201° | |
| 4) " " 204 " 205° | |
| 5) " über 220° nicht ohne Zersetzung | |

und von diesen gingen die vier ersten sehr nahezu vollständig zwischen den angegebenen Temperaturgrenzen über. Andere Bestandtheile konnten wenigstens in einigermaßen erheblicher Menge nicht in dem Oel enthalten sein, denn die Fractionirung war immer so lange fortgesetzt, bis die zwischenliegenden Fractionen sehr gering geworden waren.

Jede der vier ersten Fractionen wurde analysirt und dann verseift. Dazu diente immer *wässerige* Kalilauge, um die entstandenen Alkohole direct abscheiden zu können und ihre Trennung von einer größeren Menge von Aethylalkohol zu umgehen. Bei der Zersetzung der gebildeten Kaliumsalze wurde nur stark verdünnte Schwefelsäure angewandt und die frei gemachte Säure aus stark verdünnter Lösung abdestillirt, um die Umwandlung der Angelicasäure in Tiglinsäure, die nach Demarçay auch beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure vor sich geht, zu verhindern.

Die Quantität der aus den einzelnen Fractionen erhaltenen Alkohole war zu einer exacteren Untersuchung nicht ausreichend. Es konnte nur ihr Siedepunkt annähernd bestimmt und ihre Zusammensetzung ermittelt werden. Da aber gleichzeitig von Herrn Pagenstecher größere Mengen von Römisch-Camillenöl zur Gewinnung von Angelicasäure und Tiglinsäure mit alkoholischem Kali zersetzt wurden, so konnten

*) Die angegebenen Temperaturen sind die zuletzt gefundenen. Jede nahezu constant siedende Fraction wurde nämlich zuletzt noch einmal für sich destillirt und ihr Siedepunkt mit einem Zinckeschen Thermometer bestimmt. Bei der fractionirten Destillation selbst, wo die Thermometerkugel sich oben im Apparat befand, waren natürlich etwas niedrigere Temperaturen gefunden.

die abei als Nebenproducte erhaltenen Alkohole zur Ergänzung dieser Untersuchung benutzt werden. Genau so wie in der vorstehenden Arbeit mitgetheilt ist, wurde nach der Verseifung des Oels erst der Weingeist abdestillirt, dann Wasser zu dem Rückstande gesetzt und noch so lange destillirt, bis keine Oeltropfen mehr mit übergingen. So wurde also ein alkoholisches Destillat und ein wässeriges, auf welchem eine farblose Oelschicht schwamm, erhalten. Das alkoholisches Destillat wurde mit Wasser versetzt, bis dadurch keine weitere Trübung mehr eintrat; nach kurzem Stehen schied sich eine Oelschicht ab, die mit der von dem wässerigen Destilla abgehobenen vereinigt wurde. Dieses Oel wurde dann mit kohlenurem Kalium gut entwässert und für sich sehr sorgfältig fractionirt. Es liefs sich in vier gröfsere, nahezu constant siedende Theile :

- 1) Siedepunkt 107 bis 108°;
- 2) " 129 " 130°;
- 3) " 152 " 153°;
- 4) " 213,5 bis 214,5°

zerlegen und Alkohole von den gleichen Siedepunkten wurden durch die Verseifung der einzelnen Fractionen des Römisch-Camillenöls selbst erhalten.

1) *Fraction von 147 bis 148°.* — Diese Fraction war in Bezug auf Quantität bei weitem die geringste von allen. Drei Analysen gaben :

| | | | |
|---|-------|-------|--------|
| C | 69,84 | 69,81 | 69,68 |
| H | 12,54 | 12,73 | 12,59. |

So gut diese Zahlen auch unter einander stimmen, so läfst sich aus ihnen doch keine den Eigenschaften der Fraction entsprechende Formel berechnen. Offenbar besteht die Hauptmenge aus einem zusammengesetzten Aether, dem aber, wie es scheint, eine kleine Menge eines Kohlenwasserstoffs beigemischt ist. Nach der Verseifung durch achtstündiges Kochen

mit concentrirter wässriger Kalilauge destillirten mit den Wasserdämpfen kleine Oeltropfen über, die sich auf der Oberfläche als eine Oelschicht ansammelten und einen sehr an Terpentinöl erinnernden Geruch besaßen. Eine genauere Untersuchung dieses Oeles und des in dem Wasser etwa noch gelösten Alkohols war der geringen Menge wegen nicht möglich.

Aus der alkalischen Flüssigkeit machte Schwefelsäure eine organische Säure frei, die sich leicht mit Wasser abdestilliren liefs. Das stark saure Destillat wurde mit kohlenurem Calcium neutralisirt und dann auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach dem Erkalten krystallisirten lange glänzende Prismen aus, die die Eigenschaften und die Zusammensetzung des isobuttersauren Calciums besaßen.

0,1355 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100 bis 105°
0,0408 H²O und hinterließen beim Glühen 0,0246 CaO.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| 2 (C ⁴ H ⁷ O ²) | 57,24 | — |
| Ca | 13,16 | 12,92 |
| 5 H ² O | 29,60 | 30,11 |
| | 100,00. | |

Der Hauptbestandtheil dieser Fraction war demnach ein Aether der Isobuttersäure, sehr wahrscheinlich der Isobutyläther, dessen Siedepunkt bei 149° liegt. Vergleicht man die Zusammensetzung dieses Aethers :

$$\text{C}^{\text{a}} = 66,67 \text{ pC.}$$

$$\text{H}^{\text{a}} = 11,11 \text{ „}$$

$$\text{O}^{\text{a}} = 22,22 \text{ „}$$

mit den oben gefundenen Zahlen, so sieht man, dafs demselben eine kleine Menge einer an Kohlenstoff und Wasserstoff reicheren Substanz, also unzweifelhaft eines Kohlenwasserstoffs, beigelegt war.

2) Fraction von 177 bis 177,5°. — Diese Fraction, eine wasserhelle, leicht bewegliche, angenehm nach Camillen riechende Flüssigkeit, gab bei der Analyse folgende Zahlen :

- I. 0,2805 Grm. gaben 0,581 CO² und 0,2075 H²O.
 II. 0,214 Grm. gaben 0,589 CO² und 0,1975 H²O.

| | Berechnet für C ⁹ H ¹⁶ O ² | Gefunden | |
|---|--|----------|--------|
| | | I. | II. |
| C | 69,23 | 68,70 | 68,69 |
| H | 10,25 | 10,00 | 10,23. |

Bei der Verseifung wurde in der oben angegebenen Weise verfahren und nachdem der sehr characteristische Geruch des Oeles verschwunden war, mit Wasser verdünnt und destillirt. Zuerst gingen mit den Wasserdämpfen Oeltropfen über, die sich aber nachher wieder vollständig auflösten. Auf Zusatz von viel kohlenurem Kalium zu dem Destillat schied sich eine Oelschicht ab. Diese wurde abgehoben und von der wässerigen Flüssigkeit ein kleiner Theil abdestillirt. Aus diesem konnte durch Zusatz von kohlenurem Kalium noch eine kleine Oelschicht abgeschieden werden, welche mit der zuerst gewonnenen vereinigt wurde. Nach dem Entwässern mit kohlenurem Kalium ging das Oel vollständig zwischen 100 und 105° (nicht corrigirt) über. Es war also dieselbe Verbindung, welche wir in größerer Menge mit dem Siedepunkt 107 bis 108° (Quecksilber ganz im Dampf) aus dem Verseifungsproduct des ganzen Oeles isolirt hatten.

Die Analyse ergab die Formel des Butylalkohols C⁴H¹⁰O.

- I. 0,198 Grm. gaben 0,471 CO² und 0,2375 H²O.
 II. 0,189 Grm. gaben 0,4475 CO² und 0,2305 H²O.

| | Berechnet für C ⁴ H ¹⁰ O | Gefunden | |
|---|---|----------|-------|
| | | I. | I. |
| C | 64,86 | 64,88 | 64,57 |
| H | 13,51 | 13,32 | 13,52 |
| O | 21,63 | — | — |
| | 100,00. | | |

Dem Siedepunkt nach konnte dieser Alkohol von den vier bekannten Butylalkoholen nur der Isobutylalkohol sein. Um dieses noch schärfer nachzuweisen, haben wir ihn mit

saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure oxydirt, die gebildete Säure abdestillirt und in ihr Calciumsalz verwandelt. Dieses krystallisirte in langen glänzenden Prismen, war in heißem Wasser leichter als in kaltem löslich und hatte die Zusammensetzung des isobuttersauren Calciums.

0,2575 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100 bis 105°
0,077 H²O und hinterließen beim Glühen 0,047 CaO.

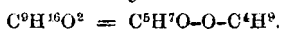
| | Berechnet | Gefunden |
|---|--------------|----------|
| 2 (C ⁴ H ⁷ O ²) | 57,24 | — |
| Ca | 13,16 | 13,08 |
| 5 H ² O | 29,60 | 29,90 |
| | <hr/> 100,00 | |

Der durch Verseifung dieser Fraction gebildete Alkohol war demnach Isobutylalkohol.

Um die daneben entstandene Säure zu gewinnen wurde die alkalische Flüssigkeit, von welcher der Alkohol abdestillirt war, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Mit den Wasserdämpfen gingen Oeltröpfchen über, welche in der Vorlage, ja schon im Kühlrohr krystallinisch erstarrten. Die abfiltrirten, erst zwischen Fließpapier und dann über Schwefelsäure getrockneten Krystalle hatten genau den Schmelzpunkt der Angelicasäure, 45°. Das stark saure Filtrat wurde mit kohlensaurem Calcium neutralisirt und auf dem Wasserbade eingengt. Nachdem eine bestimmte Concentration erreicht war, begann die Lösung sich zu trüben und Salz abzuscheiden, aber beim Erkalten wurde sie wieder völlig klar und als sie jetzt im Vacuum neben Schwefelsäure weiter verdunstet wurde, erstarrte sie nach einigen Tagen zu einem Krystallbrei. Die daraus mit Salzsäure frei gemachte Säure erstarrte sofort und schmolz genau bei 45°.

Nach diesen Beobachtungen ist es unzweifelhaft, daß die gebildete Säure Angelicasäure und neben ihr keine andere Säure entstanden war.

Die bei 177 bis 177,5⁰ siedende Fraction bestand demnach aus *Angelicasäureisobutyläther* :



3) *Fraction von 200 bis 201⁰*. — Die Fraction bildete ein farbloses, nach Camillen riechendes, ziemlich dickflüssiges Oel. Die Analyse ergab die Formel $C^{10}H^{18}O^2$.

I. 0,1415 Grm. gaben 0,3655 CO² und 0,1365 H²O.

II. 0,2215 Grm. gaben 0,571 CO² und 0,2155 H²O.

| | Berechnet für C ¹⁰ H ¹⁸ O ² | Gefunden | |
|---|---|----------|--------|
| | | I. | II. |
| C | 70,58 | 70,44 | 70,31 |
| H | 10,58 | 10,72 | 10,81. |

Die Verseifung wurde, um dem widerwärtigen Stofsen, welches beim Kochen mit concentrirter Kalilauge am Rückflusskühler regelmäfsig stattfindet, zu entgehen, in zugeschmolzenen Röhren bei 100⁰ ausgeführt. Das Oel wurde mit dem gleichen Volumen Wasser und dem doppelten Gewicht Kalihydrat zusammengebracht und die Röhren ungefähr einen Tag erhitzt, dann die krystallinisch erstarrte Masse mit viel Wasser in einen Kolben übergespült und destillirt. Mit dem Wasser ging ein in demselben nicht oder wenig lösliches Oel über, welches abgehoben, mit kohlen-saurem Kalium entwässert und destillirt wurde. Es ging vollständig zwischen 130 und 135⁰ über und war also identisch mit dem zweiten, durch directe Verseifung des ganzen Oeles erhaltenen Product.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Amylalkohols C⁵H¹²O.

I. 0,1652 Grm. gaben 0,413 CO² und 0,204 H²O.

II. 0,204 Grm. gaben 0,5095 CO² und 0,2525 H²O.

| | Berechnet für C ⁵ H ¹² O | Gefunden | |
|---|---|----------|--------|
| | | I. | II. |
| C | 68,18 | 68,18 | 68,12 |
| H | 13,65 | 13,72 | 13,75. |

Dem Siedepunkte nach, der bei der gröfseren Portion bei 129 bis 130⁰ gefunden wurde, mufs dieser Alkohol iden-

tisch mit dem Gährungsamylalkohol sein. Im Polarisationsapparat verhielt er sich vollständig inactiv.

Die alkalische Flüssigkeit, welche nach dem Abdestilliren des Amylalkohols blieb, wurde wieder mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und unter Beobachtung der oben angegebenen Vorsichtsmafsregeln destillirt. Anfänglich setzten sich im Kühlrohr einige Krystalle ab, die bei 45° schmolzen und unzweifelhaft Angelicasäure waren, dann kamen Oeltropfen, die in dem wässerigen Destillat zu Boden sanken und selbst nach längerem Stehen nicht mehr erstarrten. Das ganze Destillat mit dem darin befindlichen Oel wurde nun mit kohlen-saurem Baryum neutralisirt und die Lösung auf dem Wasserbade concentrirt. Beim Erkalten schieden sich Krystalle daraus ab, die ganz das Aussehen des tiglin-sauren Baryums hatten. Aus ihnen machte Salzsäure eine sofort erstarrende Säure frei, welche bei 65° schmolz, also Tiglinsäure war. Die Mutterlaugen von diesem Baryumsalz krystallisirten erst nach längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure und lieferten ein in Wasser sehr leicht lösliches Salz, aus dem Salzsäure reine Angelicasäure vom Schmelzpunkt 45° abschied. Die Menge der Angelicasäure überwog weit diejenige der Tiglinsäure.

Die Fraction 200 bis 201° bestand also vorwiegend aus *Angelicasäureamyläther*, dem aber eine kleine Menge von dem isomeren *Tiglinsäureamyläther* beigemischt war.

4) *Fraction von 204 bis 205°*. — Die Analyse dieser Fraction, welche der vorigen vollständig ähnlich war, ergab auch die gleiche Zusammensetzung $C^{10}H^{18}O^2$.

I. 0,240 Grm. gaben 0,6195 CO^2 und 0,2305 H^2O .

II. 0,2665 Grm. gaben 0,6885 CO^2 und 0,255 H^2O .

| | Berechnet für $C^{10}H^{18}O^2$ | Gefunden | |
|---|------------------------------------|----------|--------|
| | | I. | II. |
| C | 70,58 | 70,40 | 70,46 |
| H | 10,58 | 10,67 | 10,67. |

Bei der Verseifung wurde der nämliche Alkohol wie bei der vorigen Fraction gefunden. Siedepunkt, Geruch u. s. w. waren durchaus die gleichen. Bei dem Abdestilliren der gebildeten Säure wurde aber keine Spur einer festen Säure erhalten, die übergelassenen Oeltropfen erstarrten weder in der Kühlröhre, noch in der Vorlage. Die Säuren wurden wie bei der vorigen Fraction in Baryumsalze übergeführt, diese durch wiederholte fractionirte Krystallisation getrennt und schließlich aus ihnen die Säuren wieder frei gemacht. So wurde eine relativ große Menge von Tiglinsäure und eine weit geringere Menge von Angelicasäure erhalten.

Die Fraction 204 bis 205^o ist also, wie die vorige, ein Gemenge von *Angelicasäureamyläther* und *Tiglinsäureamyläther*; aber während in der niedriger siedenden der Angelicasäureäther bei weitem vorherrscht, besteht diese der Hauptsache nach aus dem Aether der Tiglinsäure.

Dafs diese beiden Aether durch fractionirte Destillation nicht vollständig von einander getrennt werden konnten, ist leicht zu verstehen.

5) *Ueber 220^o nicht ohne Zersetzung siedender Theil.*
— Es ist oben erwähnt, dafs die fractionirte Destillation bei 220^o unterbrochen wurde, weil bei höherer Temperatur Zersetzung einzutreten schien. Die bei dieser Temperatur zurückgebliebene dicke dunkelbraune Flüssigkeit haben wir direct in zugeschmolzenen Röhren mit Kalilauge verseift und Säuren und Alkohole wie bei der Untersuchung der niedriger siedenden Theile mit Wasser abdestillirt und so von braunen harzigen Stoffen getrennt.

Von flüchtigen Säuren waren wieder nur Tiglinsäure und Angelicasäure vorhanden, die wir wieder durch Krystallisation ihrer Baryumsalze von einander getrennt und rein dargestellt haben.

Das aus der alkalischen Flüssigkeit mit Wasser abde-

stillirte Oel war nicht einheitlich, es liefs sich nach dem Entwässern ziemlich leicht in einen kleineren, bei 152 bis 153° siedenden und einen gröfseren, bei 213,5° bis 214,5° jedoch nicht ganz ohne Zersetzung siedenden Theil zerlegen.

Dieselben beiden Körper waren auch aus dem durch Verseifung des ganzen Oeles erhaltenen Product durch fractionirte Destillation abgeschieden worden.

Die bei 152 bis 153° (Quecksilber ganz im Dampf) siedende Verbindung war eine leicht bewegliche, in Wasser nicht lösliche, stark aber nicht gerade unangenehm riechende Flüssigkeit. Ihr spec. Gewicht wurde bei 15° = 0,8295 gefunden. Die Analyse ergab die Formel eines *Hexylalkohols* $C^6H^{14}O$.

I. 0,246 Grm. gaben 0,6362 CO^2 und 0,3087 H^2O .

II. 0,220 Grm. gaben 0,568 CO^2 und 0,272 H^2O .

| | Berechnet für $C^6H^{14}O$ | Gefunden | |
|---|-------------------------------|----------|--------|
| | | I. | II. |
| C | 70,58 | 70,58 | 70,41 |
| H | 13,72 | 13,94 | 13,74. |

Der Siedepunkt dieses Hexylalkohols liegt um 5° niedriger als der des normalen Alkohols, aber beträchtlich höher, als der aller anderen bekannten Hexylalkohole. Zu einer genauen Untersuchung reichte unser Material nicht aus, wohl aber um die Frage zu entscheiden, ob der Alkohol ein primärer ist. Zu dem Zwecke wurde er mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure oxydirt, die entstandene Säure mit den Wasserdämpfen abdestillirt und das saure Destillat mit kohlenurem Calcium neutralisirt. Es war ein Calciumsalz entstanden, welches in heifsem Wasser schwerer löslich war, als in kaltem; denn beim Eindampfen auf dem Wasserbade trübte sich die Flüssigkeit und schied Salz ab, welches sie beim nachherigen Erkalten wieder vollständig klar auflöste. Zur weiteren Verdunstung wurde sie deshalb über Schwefel-

säure gesetzt. Nach einiger Zeit schieden sich kleine seidenglänzende Schuppen in reichlicher Menge ab. Diese waren wasserfrei und hatten die Zusammensetzung des capronsäuren Calciums $(C^6H^{11}O^2)_2Ca$.

I. 0,36 Grm. gaben mit oxalsaurem Ammonium gefällt nach dem Glühen 0,0755 CaO.

II. 0,3508 Grm. gaben 0,0735 CaO.

| | Berechnet | Gefunden | |
|--------------------|----------------|----------|-------|
| | | I. | II. |
| 2 $(C^6H^{11}O^2)$ | 85,18 | — | — |
| Ca | 14,82 | 14,97 | 14,98 |
| | <u>100,00.</u> | | |

Um die Löslichkeit des Salzes in Wasser zu bestimmen, wurde die Lösung desselben so lange über Schwefelsäure stehen gelassen, bis eine reichliche Menge von Krystallen abgeschieden war, dann abfiltrirt und in einem abgewogenen Theil des Filtrats der Gehalt an Calcium bestimmt.

4,6092 Grm. der bei 15° abfiltrirten Lösung gaben 0,1578 CaO, entsprechend 0,7607 Grm. capronsäurem Calcium.

In 100 Th. der bei 15° gesättigten Lösung sind demnach 16,5 Th. des Salzes aufgelöst.

Die Eigenschaften des Calciumsalzes beweisen, daß diese Capronsäure weder die normale, noch die Isobutyllessigsäure (Isocapronsäure) ist. Aehnliche Eigenschaften besitzt von den bekannten Capronsäuren nur das Calciumsalz der von Markownikoff*) dargestellten, aber wenig genau untersuchten Methylisopropyllessigsäure.

Zur Erforschung der Constitution des Hexylalkohols reichte, wie bereits erwähnt, unser Material bei weitem nicht aus. Es folgt aus den beschriebenen Versuchen aber mit Sicherheit, daß er ein primärer Alkohol und von dem normalen Hexylalkohol verschieden ist. Von den acht der Theorie

*) Zeitschr. f. Chem. N. F. 2, 502.

nach möglichen primären Hexylalkoholen war bis jetzt nur einer, der normale Alkohol, bekannt.

Die neben dem Hexylalkohol entstandene, bei 213,5° bis 214,5° siedende Verbindung bildet eine dicke farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, campherartigem Geruch. Sie ist unter gewöhnlichem Luftdruck nicht ganz ohne Zersetzung (Polymerisirung?) destillirbar, denn bei jeder neuen Destillation färbt sie sich und hinterläßt einen dunkelgefärbten Rückstand. Da die Analysen der unter gewöhnlichem Luftdruck destillirten Substanz nur annähernd mit einer chemischen Formel stimmten, haben wir sie schliesslich noch durch eine Destillation im luftverdünnten Raum vollständig gereinigt.

- I. 0,26 Grm. gaben 0,744 CO² und 0,253 H²O.
 II. 0,2585 Grm. gaben 0,742 CO² und 0,2505 H²O.
 III. 0,261 Grm. gaben 0,756 CO² und 0,252 H²O.
 IV. 0,2005 Grm. gaben 0,5795 CO² und 0,1925 H²O.

| | Berechnet für C ¹⁰ H ¹⁶ O | Gefunden | | | |
|---|--|----------|-------|-------|--------|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 78,94 | 78,04 | 78,28 | 79,00 | 78,83 |
| H | 10,53 | 10,81 | 10,76 | 10,73 | 10,67. |

Zu den Analysen I. und II. wurde die nur unter gewöhnlichem Luftdruck destillirte, zu den Analysen III. und IV. aber die durch Destillation im luftverdünnten Raum weiter gereinigte Substanz verwandt.

Die Verbindung ist demnach isomerisch mit dem gewöhnlichen Campher, wir wollen sie als *Anthemol* bezeichnen. Flüssige Verbindungen von dieser Zusammensetzung sind in verschiedenen ätherischen Oelen aufgefunden, wir erinnern nur an das Absinthol im Wermuthöl, das Myristicol im Muscatnufsöl, das Salviol im Salbeiöl; aber alle diese Körper sind verhältnißmäfsig wenig untersucht.

Da das Anthemol erheblich niedriger siedet, als der Rückstand, aus welchem es durch Verseifung abgeschieden war,

so konnte es in diesem nicht wohl in freiem Zustande enthalten gewesen sein. Die Vermuthung lag daher nahe, dafs es ebenfalls ein Alkohol sei und dafs es in dem Römisch-Camillenöl als Angelica- oder Tiglinsäureäther vorkomme. Der Versuch hat diese Vermuthung über die Natur des Anthemols vollkommen bestätigt. Es gelang leicht, den Essigäther desselben darzustellen. Als das Anthemol einige Stunden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im Sieden gehalten und das Product dann destillirt wurde, ging beim Siedepunkt des Anthemols Nichts mehr über, das Thermometer stieg rasch auf 232° und bis 238° destillirte Alles als ein dickflüssiges Öl über. Gensauer konnte der Siedepunkt nicht bestimmt werden, weil zu einer mehrmals wiederholten Destillation die Quantität der Verbindung nicht ausreichte und diese sich bei der Destillation etwas zu zersetzen schien. Das Product wurde deshalb nur noch einmal destillirt und dabei in drei Portionen 232 bis 234° , 234 bis 236° und 236 bis 238° aufgefangen. Jede dieser drei Portionen wurde analysirt.

- I. 0,2448 Grm. (Siedepunkt 232 bis 234°) gaben $0,6615$ CO^2 und $0,2155$ H^2O .
 II. 0,169 Grm. (Siedepunkt 234 bis 236°) gaben $0,4605$ CO^2 und $0,141$ H^2O .
 III. 0,285 Grm. (Siedepunkt 236 bis 238°) gaben $0,7735$ CO^2 und $0,2388$ H^2O .

| | Berechnet für $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}^2$ | Gefunden | | |
|---|---|----------|-------|-------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 74,22 | 73,70 | 74,32 | 74,02 |
| H | 9,27 | 9,78 | 9,27 | 9,31. |

Danach ist die Verbindung der Essigsäureäther des Anthemols $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{O}-\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$ und die mittlere, bei 234 bis 236° aufgefangene Portion augenscheinlich die reinste. Durch Verseifung mit Kalilauge konnte aus dem Essigäther das Anthemol mit seinen ursprünglichen Eigenschaften regenerirt werden.

Das Anthemol ist demnach das Hydroxyderivat eines Terpens.

Von einer Mischung von saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure wird das Anthemol sehr energisch angegriffen und wie es scheint vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es unter heftiger Reaction in eine braune harzige Masse. Verdünnte Salpetersäure (1 Vol. käufliche concentrirte Säure und 2 Vol. Wasser) wirkt nur langsam und ohne Harzbildung darauf ein. Nach zweitägigem Kochen damit am Rückflusskühler war das Oel verschwunden. Die Flüssigkeit wurde nun mit viel Wasser versetzt, destillirt und das stark saure Destillat mit kohlsaurem Natrium neutralisirt und auf ein kleines Volumen verdunstet. Salzsäure schied jetzt eine schwer lösliche, noch gelb gefärbte Säure ab, welche mit etwas Zinn und Salzsäure behandelt und dann aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurde. Beim Erkalten schied sie sich in kleinen farblosen Nadelchen ab, die bei 175 bis 176° schmolzen, bei höherer Temperatur sublimirten und überhaupt alle Eigenschaften der *Paratoluylsäure* besaßen.

Die salpetersaure Lösung, von welcher die Toluylsäure abdestillirt war, wurde eingedampft. Dabei schied sich eine kleine Menge einer in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen, nicht schmelzbaren, aber bei hoher Temperatur unzersetzt sublimirenden Säure ab, die unzweifelhaft *Terephtalsäure* war.

Außerdem scheint noch eine dritte, leichter lösliche Säure, vielleicht Terebinsäure entstanden zu sein, aber bei der geringen Menge von Substanz, mit welcher wir diesen Oxydationsversuch hatten ausführen müssen, war an eine Reindarstellung derselben nicht zu denken.

In Uebereinstimmung mit den Angaben von Demarçay ergeben also unsere Versuche, daß das Römisch-Camillenöl

keine oder wenigstens keine mit Sicherheit nachweisbare Menge von Terpen und kein Aldehyd enthält, dafs es vielmehr ein Gemenge verschiedener zusammengesetzter Aether ist. Von diesen haben wir mit Sicherheit nachweisen und zum Theil in ganz reinem Zustande isoliren können : Isobuttersäureisobutyläther, Angelicasäureisobutyläther, Angelicasäure- und Tiglinsäureamyläther und die Angelicasäure- und Tiglinsäureäther eines neuen Hexylalkohols und des als Terpenalkohol erkannten Anthemols.

Dafs aufer diesen Verbindungen noch kleine Mengen anderer Aether in dem Oel enthalten sein können, wollen wir nicht direct in Abrede stellen, aber jedenfalls ist deren Quantität eine äufserst geringe. Eine andere Frage aber, die wir nicht zu beantworten vermögen, ist die, ob das Römisch-Camillenöl immer die gleichen Verbindungen enthält, oder ob die Bestandtheile in gewissem Grade von den äufseren Verhältnissen, unter denen die Pflanze lebt, abhängig sind. Es ist jedenfalls auffällig, dafs Demarçay als wesentliche Bestandtheile des Oeles Aether der Valeriansäure fand, während nach den übereinstimmenden Ergebnissen der Versuche der Herren Kopp und Köbzig in dem von uns zu sehr verschiedenen Zeiten, aber aus der gleichen Fabrik bezogenen Oel Valeriansäure in nachweisbarer Menge jedenfalls nicht enthalten war.

Die Frage, ob die Aether der Tiglinsäure fertig gebildet in dem Oel enthalten sind, mufs bejaht werden. Allerdings könnten, wie die freie Angelicasäure sich in höherer Temperatur in Tiglinsäure verwandelt, auch die Aether derselben während der Destillation theilweise in die Aether der Tiglinsäure übergehen; aber wir haben wiederholt beobachtet, dafs bei dem Abdestilliren der Säuren aus dem verseiften ganzen Oel bei Gegenwart von viel Wasser, sich zuletzt im Kühlrohr und in der Vorlage Krystalle von reiner Tiglinsäure absetzten

und diese konnte nicht während der Operationen aus Angelicasäure entstanden sein; denn das die Angelicasäure beim Verseifen ihrer Aether und nachherigem Abdestilliren aus verdünnter Lösung nicht in Tiglinsäure übergeht, beweist die obige Untersuchung der Fraction 177 bis 177,5^o, bei welcher nur Angelicasäure und keine Tiglinsäure gefunden wurde.

3) Beiträge zur Kenntnifs der Angelicasäure und Tiglinsäure; von *Alexander Pagenstecher*.

Trennung der beiden Säuren von einander. — Die Verseifung des Oeles und die Abscheidung der Säuren wurde genau so ausgeführt, wie in der Arbeit von Kopp angegeben ist. Da aber die Trennung der beiden Säuren von einander durch fractionirte Destillation und Auskrystallisiren eine sehr zeitraubende und ohne erhebliche Verluste kaum ausführbare ist, da ferner bei dieser Operation jedenfalls ein Theil der Angelicasäure in Tiglinsäure übergehen und deshalb als solche verloren gehen mußte, suchte ich nach einer geeigneteren Trennungsmethode und fand diese in dem von Kopp schon beobachteten sehr verschiedenen Verhalten der Calciumsalze beider Säuren. Das tiglinsäure Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, das angelicasäure sehr leicht; in der Wärme dagegen verhalten sie sich umgekehrt. Erwärmt man eine concentrirte Lösung der beiden Salze auf 60 bis 70^o, so scheidet sich angelicasäures Calcium ab, während das tiglinsäure gelöst bleibt. Durch geeignete Benutzung dieses verschiedenen Verhaltens der Salze in der Kälte, wie in der Wärme und durch mehrmalige Wiederholung ihrer Abscheidung erhält man leicht die bei weitem größte Menge der beiden Säuren in Form ihrer reinen Calciumsalze getrennt und es bleiben nur kleine Quantitäten von Gemischen übrig, deren weitere Trennung erhebliche Schwierigkeiten bietet. Da ein Gemenge der beiden Säuren unter Wasser niemals vollständig erstarrt und in der

Regel ganz flüssig bleibt, so hat man ein vorzügliches Erkennungszeichen, ob die Trennung eine vollständige ist. Bei unseren Arbeiten wurden die Salze so lange wieder aufgelöst und abgeschieden, bis eine Probe in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt eine beim Umschütteln sofort vollständig erstarrende Säure von dem richtigen Schmelzpunkt gab. Aus den reinen Calciumsalzen wurden dann die Säuren durch Salzsäure freigemacht und abfiltrirt. Der dabei gelöst bleibende Theil wurde mit Wasserdämpfen abdestillirt und aus dem neutralisirten und eingedampften Destillat wieder mit Salzsäure abgeschieden.

Auch auf diese Weise wurden, wie bei den Versuchen von Kopp, annähernd gleiche Mengen von Angelicasäure und Tiglinsäure erhalten und es kann dies wohl als ein neuer Beweis dafür angesehen werden, daß beide Säuren schon im Römisch-Camillenöl enthalten sind.

Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Tiglinsäure und Angelicasäure. — Reine Tiglinsäure wurde in einem mit gut schließendem Glasstöpsel versehenen Cylinder mit farbloser, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossen. Beim Umschütteln löste sie sich ziemlich leicht und vollständig klar auf *). Nach 2- bis 3tägigem Stehen begannen sich aus der Flüssigkeit Krystalle abzuscheiden, deren Menge rasch zunahm. Als nach etwa 5 Tagen keine Vermehrung der Ausscheidung mehr wahrnehmbar war, wurde das Product durch Glaswolle abfiltrirt, gut abgesaugt mit wenig kaltem Wasser gewaschen, darauf erst zwischen Fließpapier,

*) Nur wenn die Bromwasserstoffsäure das Maximum der Concentration besitzt, erfolgt die Lösung leicht. Ist die Säure verdünnter, so erreicht man durch Zusatz von mehr Säure seinen Zweck nicht, aber die Lösung erfolgt leicht, wenn man auf 0° abkühlt und Bromwasserstoff einleitet.

dann neben Schwefelsäure und Kalihydrat vollständig getrocknet und schliesslich aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt.

Die Analyse zeigte, dafs die Verbindung reine *Bromhydrotiglinsäure* $C^5H^9BrO^2$ war.

0,3843 Grm. gaben 0,4002 AgBr.

| | Berechnet | Gefunden |
|-------------|---------------|----------|
| $C^5H^9O^2$ | 55,80 | — |
| Br | 44,20 | 44,30 |
| | <hr/> 100,00. | |

Die Ausbeute an Bromhydrotiglinsäure ist eine sehr gute, man erhält durchschnittlich 85 pC. von der theoretischen Menge an reiner Substanz.

Die Bromhydrotiglinsäure bildet grofse, völlig wasserhelle, stark glänzende, meist tafelförmig ausgebildete Krystalle. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, von heifsem wird sie zersetzt. In Schwefelkohlenstoff ist sie leicht löslich. Sie schmilzt constant zwischen 66 und 66,5°.

Die Herren Dr. Bücking und Schimper, welche die Verbindung krystallographisch untersuchten, theilen uns darüber Folgendes mit :

„Die Krystalle gehören dem monosymmetrischen System an :

$$a : b : c = 1,6864 : 1 : 1,7744$$

$$\beta = 80^{\circ}41'.$$

Beobachtete Flächen :

$$a = \infty P \infty (100), c = 0 P (001), r = \frac{1}{2} P \infty (102),$$

$$m = \infty P (110), o = -P (111), s = +P (\bar{1}11);$$

die beiden letzten Flächen sind nicht immer vorhanden, oft nur als Schimmer.

Messungen :

| | beobachtet | berechnet |
|-------------------------|------------|-----------|
| 100 : 001 | 80°41' | — |
| 102 : 001 | 25°34' | — |
| 110 : 100 | 59° | — |
| 110 : 001 | 85°20' | 85°13' |
| 111 : 001 | 60°50' | 60°6' |
| 111 : $\bar{1}00$ | 65°40' | 66°7' |
| $\bar{1}10 : \bar{1}11$ | 26°38' | 26°48' |

Spaltbarkeit ist vollkommen nach a.

Behandelt man die Angelicasäure genau in derselben Weise mit rauchender Bromwasserstoffsäure, so beobachtet man auch die gleichen Erscheinungen; nur dauert es unter denselben Verhältnissen (die Versuche wurden mehrmals neben einander mit gleichen Quantitäten der beiden Säuren und gleich viel Bromwasserstoffsäure ausgeführt) länger, bis das feste Additionsproduct sich auszuscheiden beginnt. Hat diese aber einmal begonnen, so ist sie auch bald beendet und das Product hat ganz das Aussehen des aus Tiglinsäure erhaltenen. Es wurde wie letzteres abfiltrirt, gut abgesaugt und nach dem Trocknen neben Schwefelsäure und Kalihydrat aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt.

0,2714 Grm. gaben 0,2827 AgBr.

| | Berechnet für | Gefunden |
|----|---------------|----------|
| | $C^5H^9BrO^2$ | |
| Br | 44,20 | 44,32. |

Die so erhaltene Verbindung war in keiner Weise von der Bromhydrotiglinsäure zu unterscheiden. Sie schmolz wie diese zwischen 66 und 66,5°; die Krystalle zeigten dem äußern Aussehen nach und auch bei der krystallographischen Untersuchung keinerlei Verschiedenheit von den oben beschriebenen und ihre vollständige Identität damit wurde dadurch scharf bewiesen, dafs wir sie der Einwirkung derselben Agentien wie die Hydrotiglinsäure unterwarfen und dabei absolut die gleichen Erscheinungen beobachteten und die gleichen Zerstellungsproducte erhielten.

Die Angelicasäure liefert demnach bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure das gleiche Product, wie die Tiglinsäure. Ein wesentlicher Unterschied findet aber in Bezug auf die Menge der unter gleichen Verhältnissen aus den beiden Säuren gebildeten Bromhydrotiglinsäure statt. Während die Tiglinsäure nahezu die theoretische Quantität liefert und die Schwefelkohlenstofflösung bis zuletzt die gleichen Krystalle

absetzt, erhält man aus der Angelicasäure nur etwa 60 bis 70 pC. der theoretischen Menge an Hydrotiglinsäure und nur die beiden ersten Krystallisationen aus Schwefelkohlenstoff bestehen aus der reinen Verbindung; beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlaugen erhält man leichter lösliche Krystallisationen, welche kein einheitliches Product mehr sind. Es ist uns, trotzdem wir mit ziemlich grossen Mengen von Angelicasäure arbeiteten, nicht gelungen, aus diesen Rückständen eine bestimmte Verbindung in einer nur zur Analyse ausreichenden Menge zu isoliren. Einmal konnten wir in einem solchen Rückstand, der übrigens lange gestanden hatte, Tiglinsäure nachweisen, ein anderes Mal erhielten wir nach sehr häufigem Umkrystallisiren eine kleine Menge glänzender prismatischer Krystalle, welche an der Luft matt wurden und schon bei 58° schmolzen. Auf jeden Fall bilden sich also aus der Angelicasäure noch Producte, welche unter den gleichen Verhältnissen aus der Tiglinsäure nicht entstehen, und es ist möglich, dafs sich unter diesen auch eine wirkliche Bromhydroangelicasäure befindet, wenn unsere Bemühungen, diese zu isoliren, auch vergeblich waren. Der Procefs würde dann grofse Aehnlichkeit mit dem bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Maleinsäure haben.

Einwirkung von kohlensaurem Natrium auf die Bromhydrotiglinsäure. — Uebergiefst man die Bromhydrotiglinsäure mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natrium, so löst sie sich leicht und klar darin auf; aber die Lösung entwickelt lange Zeit Gas, welches nicht allein Kohlensäure ist, sondern theilweise von Brom absorbirt wird. Um den Procefs genauer zu verfolgen, übergossen wir 5 Grm. der gebromten Säure in einer Röhre aus dickem Glase mit kaltem Wasser, fügten 3 Grm. wasserfreies kohlensaures Natrium (auf 1 Mol. der Säure 1 Mol. CO^2Na^2) hinzu und schmolzen unmittelbar nachher die Röhre zu. Die Säure löste sich rasch und voll-

ständig klar auf, bald aber begann die Flüssigkeit sich zu trüben und auf ihrer Oberfläche eine farblose, leicht bewegliche Oelschicht abzuscheiden, die rasch zunahm. Nach 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur schien keine Vermehrung des Oeles mehr stattzufinden. Die Röhre wurde nun mit Eis abgekühlt, ihr ausgezogener Theil durch einen Kautschuckschlauch mit einem Brom enthaltenden Liebig'schen Kaliapparat verbunden und die Spitze unter dem Kautschuck abgebrochen. Nachdem die erste stürmische Gasentwicklung vorüber war, wurde die Röhre aus dem Eis herausgenommen. Während sie die Zimmertemperatur annahm, fand fortdauernd noch Gasentwicklung statt und schliesslich war die ganze Oelschicht verschwunden. Das vorgelegte Brom wurde mit Wasser und Natronlauge bis zur Entfärbung geschüttelt und so eine sehr reichliche Menge eines farblosen Oeles erhalten, welches zu seiner Reinigung einmal mit Wasser überdestillirt, dann entwässert und für sich destillirt wurde. Die ganze Menge desselben ging zwischen 156 und 158° (Quecksilber ganz im Dampf) über.

Dieser Versuch war mit der aus Tiglinsäure bereiteten Bromhydrotiglinsäure ausgeführt. Er wurde wiederholt mit der aus Angelicasäure erhaltenen Verbindung, jedoch mit der Abweichung, dass die Röhre nicht zugeschmolzen, sondern nur ausgezogen und von Anfang an mit dem Brom enthaltenden Kaliapparat in Verbindung gesetzt wurde. Unter diesen Verhältnissen fand eine ganz gleichmässige ruhige Gasentwicklung statt, die mehrere Stunden lang anhiebt. Das Resultat war das gleiche, wie bei dem ersten Versuch: das Brom enthielt eine eben so grosse Menge von Bromür und dieses destillirte auch wieder vollständig zwischen 156 und 158° über.

Dieser zweite Versuch beweist einentheils, dass das Product aus der Angelicasäure auch im chemischen Verhalten identisch mit dem aus der Tiglinsäure ist und anderentheils,

dafs der ziemlich hohe Druck, welcher bei dem ersten Versuch in der Röhre vorhanden war, ohne wesentlichen Einflufs auf die Reaction ist.

Das bei 156 bis 158° siedende Bromür war reines *Butylenbromür* $C^4H^8Br^2$.

0,274 Grm. Bromür (von dem zweiten Versuch) gaben 0,2246 CO^2 und 0,0966 H^2O .

0,2245 Grm. (von dem ersten Versuch) gaben 0,3915 $AgBr$.

| | Berechnet für $C^4H^8Br^2$ | Gefunden |
|----|-------------------------------|----------|
| C | 22,22 | 22,35 |
| H | 3,70 | 3,91 |
| Br | 74,08 | 74,21 |
| | <hr/> 100,00. | |

Die Bromüre der drei bekannten Butylene unterscheiden sich in Bezug auf ihren Siedepunkt wesentlich von einander :

Das Bromür des Butylens aus normalem Butyljodür und aus Monobromäthylen mit Zinkäthyl, $CH^3-CH^2-CHBr-CH^2Br$, siedet nach Grabowsky und Saytzeff *) bei 164 bis 165°, nach Wurtz **) bei 165,5° bis 166°.

Das Bromür des Isobutylens aus den Jodüren des Isobutylalkohols und des tertiären Butylalkohols, $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} CBr-CH^2Br$, siedet nach Linnemann ***) bei 149°.

Das Bromür des Pseudobutylens aus dem secundären Butyljodür, $CH^3-CHBr-CHBr-CH^3$, siedet nach de Luyne †) bei 158°, nach Lieben ††) bei 159°.

Danach kann unser Bromür nur mit dem Pseudobutylenbromür identisch sein.

*) Diese Annalen **179**, 325.

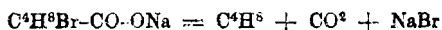
) Daselbst **152, 21.

***) Daselbst **161**, 200.

†) Ann. chim. phys. [4] **3**, 385.

††) Diese Annalen **150**, 108.

Die Reaction bei der Einwirkung von kohlensaurem Natrium auf die Bromhydrotiglinsäure verläuft unzweifelhaft so, dafs sich zuerst das Natriumsalz der Säure bildet, denn diese löst sich ja vollständig klar auf, aber das gebildete Salz zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch nach der Gleichung :



in Kohlensäure, Bromnatrium und Pseudobutylen.

Wir erhielten bei dem ersten Versuch aus 5 Grm. Bromhydrotiglinsäure 4 Grm. reines Butylenbromür. Danach würden sich 67 pC. der angewandten Säure in dieser Weise zersetzt haben; bedenkt man aber, dafs bei der stürmischen Entwicklung von Kohlensäure jedenfalls ein Theil des Butylens unabsorbirt durch das Brom hindurchgerissen werden mufste, so darf man wohl annehmen, dafs in Wirklichkeit ein erheblich gröfserer Theil der Säure der obigen Gleichung gemäfs zerfallen ist.

Um zu erfahren, ob und welche Nebenproducte sich bei der Reaction gebildet hatten, haben wir die rückständige alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit viel Wasser versetzt und destillirt. Es ging eine sauer reagirende Flüssigkeit über, welche mit kohlensaurem Calcium neutralisirt und eingedampft eine kleine Menge von tiglin-saurem Calcium lieferte. Die daraus frei gemachte Säure besafs den richtigen Schmelzpunkt.

Die nach dem Abdestilliren der Tiglinsäure gebliebene saure Flüssigkeit gab beim Schütteln mit Aether Nichts an diesen ab.

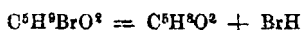
Während also bei weitem die Hauptmenge der Bromhydrotiglinsäure sich der obigen Gleichung entsprechend zersetzt hatte, war eine verhältnifsmäfsig sehr kleine Menge unter einfacher Abspaltung von Bromwasserstoff wieder in Tiglinsäure übergegangen.

Zersetzung der Bromhydrotiglinssäure durch siedendes Wasser. — Uebergießt man 1 Th. der gebromten Säure mit etwa 10 Th. Wasser und erhitzt am Rückflusskühler zum Sieden, so schmilzt die Säure anfänglich zu einem schweren Oel, ohne sich merklich zu lösen. Bei fortgesetztem Kochen aber verschwindet das Oel vollständig und man erhält eine klare farblose Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten Krystalle abscheiden. Diese wurden abfiltrirt. Sie waren bromfrei, schmolzen bei 64° und besaßen alle Eigenschaften der Tiglinssäure. Das Filtrat wurde mit Wasser verdünnt und unter zeitweiligem Ersatz des Wassers so lange destillirt, bis das Uebergehende nicht mehr sauer reagirte. Durch Neutralisiren des Destillats mit kohlensaurem Calcium wurde noch eine reichliche Menge von reinem tiglin-saurem Calcium gewonnen. Der Destillationsrückstand gab bei sehr häufigem Ausschütteln mit Aether an diesen nur eine Spur einer leicht löslichen Säure ab, die im Exsiccator syrupförmig blieb und ihrer geringen Menge wegen nicht genauer untersucht werden konnte.

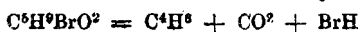
Die Bromhydrotiglinssäure hatte sich also im Wesentlichen in Bromwasserstoff und Tiglinssäure gespalten, aber es war dieß nicht die einzige Reaction, welche stattgefunden hatte; denn während des Kochens entwich aus dem Kühler beständig Kohlensäure, freilich nur in geringer Menge, aber mit Barytwasser doch deutlich nachweisbar.

Um alle Producte zu erhalten wurde der Versuch in der Weise wiederholt, daß die Bromhydrotiglinssäure mit dem fünf-fachen Gewicht Wasser in Röhren eingeschlossen und diese im siedenden Wasserbade erhitzt wurden. Unter diesen Verhältnissen verlief die Zersetzung außerordentlich viel langsamer, als beim Kochen im offenen Gefäß. Erst nach etwa 30stündigem Erhitzen war das Oel vollständig verschwunden. Nach dem Erkalten hatten sich unten in den Röhren zolllange, ganz farblose Prismen von Tiglinssäure in reichlicher Menge

abgeschieden und auf der Oberfläche der Flüssigkeit befand sich eine kleine Schicht eines leicht beweglichen Oeles. Beim Oeffnen der abgekühlten Röhren entwich stürmisch Kohlensäuregas und dieses führte die obere Flüssigkeitsschicht mit sich fort in das vorgelegte Brom. Das gebildete Bromür ging zwischen 150 und 155° über, siedete also nicht ganz so constant und etwas niedriger als das durch Zersetzung mit kohlen-saurem Natrium erhaltene. Die Menge von Butylen, welche auf diese Weise erhalten wird, ist eine außerordentlich viel geringere, als bei der Zersetzung mit kohlen-saurem Natrium. Beim Erhitzen mit Wasser ist also die Zersetzung nach der Gleichung :



als die Hauptreaction anzusehen und die Spaltung :



als eine Nebenreaction, die sich nur auf einen kleinen Theil der gebromten Säure erstreckt, während bei der Zersetzung mit kohlen-saurem Natrium bei gewöhnlicher Temperatur gerade umgekehrt fast die ganze Menge der Säure nach der zweiten Gleichung zersetzt wird und die erste Reaction nur in sehr untergeordnetem Mafse stattfindet.

Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf die Bromhydrotiglinsäure; Hydrotiglinsäure. — Nach den Ergebnissen der eben beschriebenen Versuche konnte der Austausch des Broms in der Bromhydrotiglinsäure gegen Wasserstoff nur gelingen, wenn bei der Behandlung mit Natriumamalgam jede Temperaturerhöhung vermieden und die Wirkung des freien Alkalis durch starke Verdünnung und beständiges Neutralisiren mit einer Säure aufgehoben wird. Beobachtet man diese Vorsichtsmafsregeln sorgfältig, so läfst sich aus der gebromten Säure, wengleich nicht die theoretische, so doch eine ansehnliche Menge der gesättigten bromfreien Säure in reinem Zustande erhalten. 25 Grm. der reinen Brom-

hydrotiglinsäure wurden in einem geräumigen, von aufsen gut gekühlten Kolben mit viel Wasser übergossen und allmählig das Dreifache der berechneten Menge Natriumamalgam eingetragen. Von dem Augenblick an, wo die Säure sich aufgelöst hatte, wurde die Flüssigkeit immer in sehr kurzen Zeitintervallen mit Schwefelsäure neutralisirt. Nach Beendigung der Reaction wurde stark angesäuert und unter zeitweiligem Ersetzen des Wassers so lange destillirt, bis das Uebergehende nicht mehr deutlich sauer reagirte. Das gesammte Destillat wurde dann mit kohlsaurem Baryum neutralisirt und die Lösung erst über freiem Feuer, dann im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Es schieden sich keine Krystalle ab, sondern die Flüssigkeit verwandelte sich allmählig in einen sehr dicken Syrup, der sich selbst bei mehrwöchentlichem Stehen im Exsiccator nicht weiter veränderte. Aus diesem wurde durch Zusatz von mäfsig starker Salzsäure die Säure freigemacht. Sie schied sich auf der Oberfläche als klare Oelschicht ab. Nach dem Waschen mit wenig Wasser und sorgfältigem Entwässern mit Chlorcalcium siedete sie vollständig constant bei 177° (Quecksilber ganz im Dampf).

Die Analyse ergab die Formel $C^6H^{10}O^2$.

- I. 0,2321 Grm. gaben 0,4972 CO^2 und 0,2051 H^2O .
 II. 0,2188 Grm. gaben 0,4689 CO^2 und 0,192 H^2O .
 III. 0,2484 Grm. gaben 0,5312 CO^2 und 0,2168 H^2O .

| | Berechnet fflr $C^6H^{10}O^2$ | Gefunden | | |
|---|----------------------------------|----------|-------|-------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 58,82 | 58,42 | 58,46 | 58,32 |
| H | 9,80 | 9,83 | 9,75 | 9,71. |

Die Hydrotiglinsäure ist ein dünnflüssiges farbloses Liquidum, welches der gewöhnlichen Valeriansäure ähnlich, aber auffallend schwächer riecht. In Wasser ist sie sehr wenig löslich. Sie siedet constant bei 177° und wurde bei -19° nicht fest. Ihr spec. Gewicht wurde bei 21° = 0,941 gefunden.

Hydrotiglinsaures Calcium, $(C^5H^9O^2)_2Ca + 5H^2O$. — Das aus der reinen Säure durch Neutralisiren mit kohlensaurem Calcium bereitete Salz krystallisirt sehr leicht in langen, farblosen, glänzenden Nadeln, die in heißem Wasser leichter als in kaltem löslich sind. An der Luft verwittern die Krystalle leicht.

- I. 0,2513 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0693 H^2O und gaben 0,1035 SO^4Ca .
 II. 0,4408 Grm. verloren bei 100° 0,1168 H^2O .
 III. 0,1665 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0935 SO^4Ca .

| | Berechnet | Gefunden | | |
|-----------------|-----------|----------|-------|-------|
| | | I. | II. | III. |
| 2 $(C^5H^9O^2)$ | 83,47 | — | — | — |
| Ca | 16,53 | 16,72 | — | 16,52 |
| | <hr/> | | | |
| | 100,00 | | | |
| 5 H^2O | 27,11 | 27,57 | 26,50 | — |

Hydrotiglinsaures Silber, $C^5H^9O^2Ag$. — Salpetersaures Silber erzeugt in der Lösung des Calciumsalzes einen voluminösen weissen Niederschlag, der in kaltem Wasser schwer, in heißem etwas leichter löslich ist. Aus siedendem Wasser krystallisirt das Salz in farblosen, federförmigen Krystallen, die gegen Licht ziemlich beständig sind und in trockenem Zustande von Wasser nur schwer wieder benetzt werden.

- I. 0,1995 Grm. des krystallisirten bei 60° getrockneten Salzes gaben 0,103 Ag.
 II. 0,2026 Grm. gaben 0,216 CO^2 und 0,0791 H^2O .
 III. 0,2885 " " 0,297 " " 0,1118 "

| | Berechnet für $C^5H^9AgO^2$ | Gefunden | | |
|----|--------------------------------|----------|-------|-------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 28,71 | — | 29,07 | 28,58 |
| H | 4,30 | — | 4,34 | 4,38 |
| Ag | 51,68 | 51,63 | — | — |

Hydrotiglinsäure-Aethyläther, $C^4H^9-CO-O-C^2H^5$. — Zur Darstellung dieses Aethers wurde eine Lösung der reinen Säure in absolutem Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure

versetzt und einige Zeit gelinde erwärmt. Auf Zusatz von Wasser schied sich der Aether als Oelschicht ab. Er wurde abgehoben, erst mit kohlensaurem Natrium, dann mit Wasser geschüttelt, getrocknet und destillirt.

0,2543 Grm. gaben 0,6011 CO² und 0,2475 H²O.

| | Berechnet für C ⁷ H ¹⁴ O ² | Gefunden |
|---|--|----------|
| C | 64,61 | 64,45 |
| H | 10,77 | 10,81. |

Der Aether bildet eine farblose, sehr angenehm obstartig riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit. Er siedet constant bei 133,5° (Quecksilber ganz im Dampf).

Die Hydrotiglinsäure ist verschieden von den drei genauer bekannten Valeriansäuren, wenn sie gleich mit der eigentlichen Valeriansäure aus der Baldrianwurzel, welche nach Erlenmeyer und Hell *) mit der aus Isobutylcyanür entstehenden Säure identisch ist, sehr große Aehnlichkeit besitzt, aber das Calciumsalz der letzteren Säure krystallisirt nach einer Angabe von Barone**), die ganz neuerlich von Schmidt und Sachtleben ***) bestätigt wird, mit 3 Mol. Krystallwasser, während unser Calciumsalz 5 Mol. Wasser enthält.

Die vierte Valeriansäure $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH}\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CO-OH} \end{matrix}$ ist vor Kurzem von Saur †) aus dem Aethylmethyl-Acetylessigäther, wenn auch nicht in ganz reinem Zustande (die Analysen ergaben den Kohlenstoffgehalt um mehr als 1 pC. zu niedrig) dargestellt und als *Aethylmethylelessigsäure* beschrieben worden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Hydrotiglinsäure mit dieser identisch ist. Die Angaben von Saur (Siedepunkt der

*) Diese Annalen 160, 257.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 758.

***) Diese Annalen 193, 96.

†) Daselbst 160, 257.

Säure 173° [nicht corrigirt], spec. Gewicht bei 24° = 0,938; Siedepunkt des Aethyläthers 132 bis 133°) stimmen ziemlich gut mit unseren Beobachtungen, aber es sind dieses auch die Eigenschaften der gewöhnlichen Valeriansäure; dagegen weichen unsere Beobachtungen über das so sehr charakteristische Calciumsalz durchaus von den Angaben von Saur ab, nach welchen die Lösung des Salzes im Exsiccator zu einer aus wasserfreien Nadeln bestehenden weissen Krystallmasse eindampft. Es scheint aber, dafs Saur dieses Salz nur in äufserst kleinen Mengen unter Händen gehabt hat.

Die Hydrotiglinsäure wird ferner wohl identisch sein mit der Säure, die Schmidt und Berendes *), als unsere Versuche schon beendet waren, durch Erhitzen von Tiglinsäure mit Jodwasserstoffsäure darstellten, von der sie jedoch nur das Silbersalz etwas genauer untersuchten.

Neben der Hydrotiglinsäure war bei der Einwirkung des Natriumamalgams eine sehr kleine Menge einer festen, mit den Wasserdämpfen nicht flüchtigen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Säure entstanden, welche sich nach dem Abdestilliren der Hydrotiglinsäure aus dem erkalteten Destillationsrückstand in kleinen körnigen weissen Krystallen abschied. Sie wurde abfiltrirt und aus dem Filtrat durch Ausschütteln mit Aether noch eine kleine Menge derselben Substanz erhalten. Beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich war, schied sie sich als ein weisses Krystallpulver oder in kleinen körnigen Krystallaggregaten aus. Zwischen Uhrgläsern liefs sie sich ohne Abscheidung von Kohle sublimiren. Der Schmelzpunkt der wiederholt aus Wasser umkrystallisirten, wie der sublimirten Säure war nicht ganz constant. Das Schmelzen begann bei etwas über 180° und erst bei 198° war die Probe ganz flüssig, die sublimirte

*) Diese Annalen 191, 117.

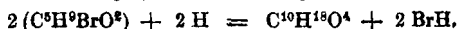
Säure schmolz zwischen 184 und 194°. Die geringe Löslichkeit der Substanz in kaltem Wasser macht es wenig wahrscheinlich, daß sie nach mehrmaligem Umkrystallisiren noch unrein war, die Unregelmäßigkeit beim Schmelzen scheint vielmehr durch irgend eine Zersetzung, vielleicht durch Anhydridbildung, veranlaßt zu werden.

Die Analyse ergab Zahlen, welche gut für die Formel $C^{10}H^{18}O^4$ passen.

0,1762 Grm. gaben 0,3832 CO^2 und 0,1475 H^2O .

| | Berechnet für $C^{10}H^{18}O^4$ | Gefunden |
|---|------------------------------------|----------|
| C | 59,41 | 59,31 |
| H | 8,91 | 9,26. |

Danach scheint die Verbindung eine zweibasische, mit der Sebacylsäure isomerische Säure zu sein. Die Bildung einer solchen Säure ist leicht verständlich, sie wäre analog der Bildung der Pinakone aus den Ketonen und Aldehyden und setzt nur voraus, daß die Reaction bei einer gewissen Anzahl von Moleculen wegen augenblicklichen Mangels an Wasserstoff bei der Wegnahme des Broms stehen bleibt und die ungesättigten Reste sich gegenseitig sättigen :



Der Wasserstoff wirkt dann in derselben Weise wie das Silber bei der von Wislicenus beobachteten Bildung von Adipinsäure aus β -Jodpropionsäure.

Leider bildet sich die Verbindung bei der Reaction aber nur in so minimaler Menge, daß wir auf weitere Versuche damit verzichten mußten und verhehlen wir uns deshalb keineswegs, wie gewagt es ist, aus einer einzigen Analyse so weitgehende Schlüsse zu ziehen.

Einwirkung von Brom auf die Tiglinsäure und Angelicasäure. — Reine Tiglinsäure wurde in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöst und unter guter Abkühlung tropfenweise eine Lösung der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlen-

stoff hinzugesetzt. Die Einwirkung fand ziemlich langsam statt, erst nach $1\frac{1}{2}$ tägigem Stehen war die Farbe des Broms verschwunden. Bromwasserstoffsäure trat dabei nur in sehr geringer Menge auf. Als die fast farblos gewordene Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde, blieb eine ganz feste Krystallmasse zurück, deren Gewicht fast genau dem theoretischen entsprach. Ein öliges Nebenproduct, welches Schmidt und Berendes *) erhielten, bildet sich nicht, wenn man mit der reinen Säure und in der angegebenen Weise arbeitet. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff erhält man die Verbindung leicht in großen, gut ausgebildeten Krystallen.

0,2545 Grm. gaben 0,3683 AgBr.

| | Berechnet | Gefunden |
|-------------|-----------|----------|
| $C^6H^8O^4$ | 38,46 | — |
| Br^2 | 61,54 | 61,57 |
| | 100,00. | |

Nach der von den Herren Dr. Bücking und Schimper ausgeführten krystallographischen Untersuchung gehören die Krystalle dem asymmetrischen System an. Sie stellen Zwillinge dar, vom Aussehen einfacher monosymmetrischer Combination eines Prismas a, c mit einem Klinodoma m, m . Nimmt man c zu $0P$ ($= 001$), a zu $\infty\check{P}\infty$ ($= 100$) und m zu $\infty P'$ ($= 110$), so ist die Zwillingsebene und zugleich Verwachsungsfläche das Hemidoma $-P\infty$ ($= 101$).

Messungen :

$$100 : 001 = 78^{\circ}44'$$

$$110 : 100 = 54^{\circ}49'$$

$$110 : 001 = 98^{\circ}34'$$

$$001 : 101 = 140^{\circ}8'$$

$$100 : 101 = 141^{\circ}14'$$

$$110 : 101 = 107^{\circ}22\frac{1}{2}'.$$

Eine Platte nach (101) zeigte eine Auslöschungsschiefe von 16 bis 17° gegen die Kante (100)(101). Eine Platte senkrecht zu (101) und parallel (100) : (101) zeigte die Zwillingbildung.

*) Diese Annalen 181, 119.

Die Auslöschungsrichtungen in beiden Individuen bilden mit einander einen Winkel von circa 50°.

Die *Dibromhydrotiglinssäure* ist in kaltem Wasser unlöslich, von heifsem wird sie zersetzt; in Schwefelkohlenstoff löst sie sich leicht. Der Schmelzpunkt der ganz reinen Verbindung lag bei 86 bis 86,5°, also einige Grade höher als in der vorläufigen Mittheilung *) angegeben wurde.

Als die Angelicasäure genau in derselben Weise mit Brom behandelt wurde, fand in den äufseren Erscheinungen kein anderer bemerkbarer Unterschied statt, als dafs bei Anwendung gleicher Mengen der beiden Säuren, gleicher Mengen Schwefelkohlenstoff u. s. w. die Reaction bis zum Verschwinden des freien Broms bei der Angelicasäure etwas mehr Zeit erforderte, als bei der Tiglinsäure. Beim freiwilligen Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs blieb aber keine feste harte Masse, wie bei der Tiglinsäure, sondern eine dickbreiartige Krystallmasse zurück. Diese wurde, da wegen der dicken Consistenz ein Absaugen des flüssigen Theils nicht möglich war, zwischen Fließpapier abgepreßt und der trockene Rückstand aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. So wurden grofse wasserhelle Krystalle erhalten, welche die Zusammensetzung $C^6H^8Br^2O^2$ hatten.

0,3375 Grm. gaben 0,4901 AgBr.

| | Berechnet | Gefunden |
|-------------|-----------|----------|
| $C^6H^8O^2$ | 38,46 | — |
| Br^2 | 61,54 | 61,78 |
| | 100,00. | |

Diese Krystalle erwiesen sich dem Aussehen nach und auch bei der krystallographischen Untersuchung den aus der Tiglinsäure erhaltenen vollständig gleich und da auch ihr

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 10, 516.

Schmelzpunkt der gleiche war, so kann nicht daran gezweifelt werden, daß sie identisch mit der Dibromhydrotiglinsäure waren.

Aus 15 Grm. reiner Angelicasäure hatten wir 27 Grm. der reinen Krystalle erhalten. Danach waren nahezu 70 pC. der angewandten Angelicasäure in Dibromhydrotiglinsäure übergegangen, aber unzweifelhaft war in dem von den Krystallen abgepressten flüssigen Theil auch noch von derselben Verbindung enthalten. Es zeigt sich hier also dieselbe Eigenenthümlichkeit, wie bei der Anlagerung von Bromwasserstoff, die Tiglinsäure geht quantitativ in die Additionsproducte über, während die Angelicasäure die gleichen Verbindungen in bei weitem vorwiegender Menge, aber neben diesen kleine Quantitäten anderer Verbindungen liefert. Es war uns auch hier nicht möglich, dieses Nebenproduct in einem Zustande zu erhalten, der einigermaßen Garantie für die Reinheit desselben bot.

Zersetzung der Dibromhydrotiglinsäure durch siedendes Wasser und durch kohlen-saures Natrium. — 5 Grm. der gebromten Säure wurden mit dem 10fachen Gewicht Wasser am Rückfluskühler zum Sieden erhitzt. Längere Zeit blieb die geschmolzene Säure als schyveres Oel auf dem Boden des Gefäßes, dann vertheilte sie sich in dem Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit und nach achtstündigem Kochen war kein Oel mehr vorhanden. Als die Flüssigkeit jetzt destillirt wurde, ging mit den Wasserdämpfen eine Säure über, die wir durch ihren Schmelzpunkt und ihre sonstigen Eigenschaften als Tiglinsäure erkannten. Aus dem Destillationsrückstand zog Aether eine kleine Menge eines anderen Zersetzungsproducts aus, welches in Wasser sehr leicht löslich war und beim freiwilligen Verdunsten als ein dicker Syrup zurückblieb. Da die Quantität der regenerirten Tiglinsäure und des nicht flüchtigen Products bei weitem nicht der angewandten Substanz entsprach und wir während des Kochens am offenen Ende des

Kühlers fortwährend einen unangenehmen stechenden Geruch wahrgenommen hatten, wiederholten wir den Versuch in der Weise, dafs je 5 Grm. der gebromten Säure mit 25 Grm. Wasser in Röhren eingeschlossen und diese längere Zeit (ungefähr 24 Stunden), bis das am Boden befindliche Oel nicht mehr abnahm, im siedenden Wasserbade erhitzt wurden. Die Versuche wurden sowohl mit dem aus Tiglinsäure, wie mit dem aus Angelicasäure bereiteten Additionsproduct ausgeführt. Das Resultat war in beiden Fällen durchaus das gleiche. Beim Oeffnen der Röhren entwich viel Kohlensäure und als der Röhreninhalt mit mehr Wasser verdünnt und destillirt wurde, ging mit den ersten Wasserdämpfen ein farbloses, stechend riechends Oel über, welches sich in kohlen saurem Natrium nicht löste. Die Zersetzung war demnach augenscheinlich in ähnlicher Weise, wie die der Monobromhydrotiglinsäure verlaufen und in der That erwies sich das Oel bei näherer Untersuchung als *Monobrombutylen*, C^4H^7Br . Es wurde erst mit kohlen saurem Natrium, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und destillirt. Dabei ging es zwischen 86 und 88° (Quecksilber ganz im Dampf) ohne Zersetzung über.

0,2291 Grm. gaben 0,3212 AgBr.

| | Berechnet | Gefunden |
|----------|-----------|----------|
| C^4H^7 | 40,74 | — |
| Br | 59,26 | 59,62 |
| | <hr/> | |
| | 100,00. | |

Frisch destillirt ist das Brombutylen vollkommen farblos und wasserhell, aber beim Aufbewahren selbst in verschlossenen Gefäßen färbt es sich nach kurzer Zeit gelb, wie es scheint in Folge von Oxydation an der Luft, wenigstens gaben uns Analysen des Oels, wenn es nur einige Tage gestanden hatte, stets zu wenig Brom.

Außer dem Brombutylen war auch bei diesen Versuchen Tiglinsäure in nicht ganz unbeträchtlicher Menge regenerirt und etwas von dem leicht löslichen und nicht flüchtigen syrupförmigen Körper entstanden.

Viel glatter und schon bei gewöhnlicher Temperatur verläuft die Reaction bei Anwendung von kohlensaurem Natrium. Die Dibromhydrotyglinsäure löst sich darin in der Kälte leicht und vollständig klar auf, aber nach ganz kurzer Zeit beginnt die Lösung sich zu trüben und allmählig scheidet sich eine sehr reichliche Menge von Brombutylen ab.

Die leichte Zersetzbarkeit der Salze des Bromadditionsproducts der Angelicasäure ist übrigens schon von Jaffé *) beobachtet worden und wenn seine Angabe über die Eigenschaften des Brombutylens, welches er durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit wenig Wasser als ein bei ungefähr 97° unter theilweiser Zersetzung siedendes Oel erhielt, nicht ganz mit unseren Beobachtungen übereinstimmt, so liegt die Ursache davon augenscheinlich in einer Unreinheit seines Products.

Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf Dibromhydrotyglinsäure. — 5 Grm. der Säure wurden mit Wasser übergossen und unter Abkühlung allmählig Natriumamalgam in großem Ueberschuß eingetragen. Nach Beendigung der Einwirkung wurde die vom Quecksilber abfiltrirte Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt, bis das Destillat aufhörte deutlich sauer zu reagiren. Das mit kohlensaurem Calcium neutralisirte Destillat schied nach dem Eindampfen mehrere Krystallisationen von reinem tiglin-saurem Calcium ab, aus welchem Salzsäure die Säure mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften frei machte. Aus den letzten Mutterlaugen aber krystallisirte ein Salz von dem Aussehen des hydrotyglinsäuren Calciums und Salzsäure machte daraus

*) Diese Annalen 185, 300.

eine flüssige, nicht erstarrende Säure frei. Da die Quantität, welche wir von diesem Calciumsalz erhielten, für die Untersuchung zu gering war, zersetzten wir eine gröfsere Menge der gebromten Säure, erhielten dießmal aber nur tiglinsaures Calcium und keine Spur von dem anderen Salz. Die Ersetzung des Broms durch Wasserstoff scheint danach von ganz besonderen Versuchsbedingungen abzuhängen.

Weil Jaffé angiebt, dafs das Bromadditionsproduct der Angelicasäure mit Natriumamalgam Angelicasäure regenerire, hielten wir es für nöthig, den Versuch mit der aus reiner Angelicasäure bereiteten Dibromhydrotiglinsäure zu wiederholen. Wie zu erwarten stand, erhielten wir aber das gleiche Resultat, wie vorher: es war nur Tiglinsäure und keine Spur von Angelicasäure entstanden. Die Angabe von Jaffé ist demnach nicht richtig.

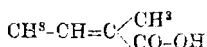
Diese Versuche beweisen noch bestimmter, als die bei der Darstellung der Additionsproducte beobachteten Erscheinungen, dafs es die Angelicasäure ist, welche bei der Einwirkung von Brom und Bromwasserstoff in Tiglinsäure übergeht und dafs die aus den beiden Säuren erhaltenen identischen Additionsproducte als Derivate der Tiglinsäure und nicht der Angelicasäure zu betrachten sind.

4) Bemerkungen über die Constitution der Tiglinsäure und Angelicasäure; von *Rud. Fittig*.

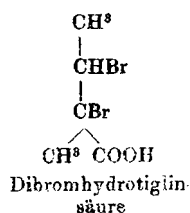
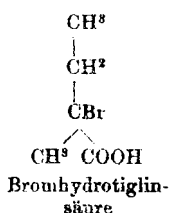
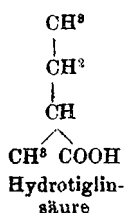
Die durch frühere Versuche bereits festgestellte Thatsache, dafs beiden Säuren die Fähigkeit abgeht, sich direct mit Wasserstoff zu vereinigen *) und die Langsamkeit, mit

*) Es schien mir möglich, dafs auch bei der Einwirkung von Natriumamalgam eine Umwandlung der Angelicasäure in Tiglinsäure stattfinden könne, allein das ist nicht der Fall, sie bleibt auch bei sehr lange fortgesetzter Behandlung mit Natriumamalgam vollkommen unverändert.

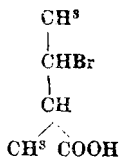
welcher ihre Vereinigung mit Bromwasserstoff und mit Brom erfolgt, läßt die Annahme nicht zu, daß in dem Molecul einer von ihnen unausgegliche Valenzen seien. In Bezug auf die Tiglinsäure stimmen alle unsere Beobachtungen mit der für Methylcrotonsäure allgemein angenommenen Formel :



vollständig überein. Den von uns dargestellten Additionsproducten kommen die Formeln :



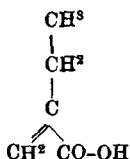
zu. Allerdings könnte die Bromhydrotiglinsäure auch nach der Formel :



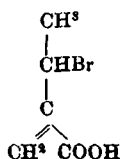
constituirt sein, allein Beobachtungen, die ich nachher mittheilen werde, lassen die Annahme in hohem Grade berechtigt erscheinen, daß in allen Fällen, wo eine gebromte Säure beim Auflösen in kohlensaurem Natrium schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure abspaltet, das Bromatom und die Gruppe CO-OH mit dem gleichen Kohlenstoffatom verbunden sind. Ich werde am Schluß dieser Abhandlung auf diese sehr merkwürdige Reaction noch eingehend zurückkommen.

Sehr schwierig und fast unmöglich aber ist es, aus den beobachteten Thatsachen Schlüsse auf die Constitution der Angelicasäure und auf das eigenthümliche Isomerieverhältniß der beiden Säuren zu einander zu ziehen. Die Identität der

Bromwasserstoffadditionsproducte beider Säuren würde sich ungezwungen erklären lassen, wenn die Angelicasäure nach der Formel :



constituirt wäre; aber um die Identität der Bromadditionsproducte zu verstehen müfste man dann zu einer molecularen Umlagerung oder zu der Annahme seine Zuflucht nehmen, dafs bei der Einwirkung von Brom zuerst ein Substitutionsproduct der Angelicasäure :



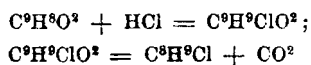
gebildet werde und dieses sich sofort mit der gleichzeitig entstehenden Bromwasserstoffsäure wieder vereinige, dafs also bei der äufserlich ganz gleich verlaufenden Einwirkung von Brom auf die beiden Säuren zwei durchaus von einander verschiedene Prozesse stattfinden. Mir scheint diese letztere Annahme nur einen sehr geringen Grad von Wahrscheinlichkeit zu besitzen. Wenn man aber bei der Vereinigung mit Brom eine vorherige Umwandlung der Angelicasäure in die einer stabileren Atomverknüpfung entsprechende Tiglinsäure annimmt, dann kann man mit durchaus dem gleichen Rechte eine solche Umwandlung auch bei der Einwirkung von Bromwasserstoff annehmen und dann hat jede andere Formel für die Angelicasäure die gleiche Berechtigung, wie die obige.

Die Constitution der Angelicasäure mufs demnach, wie ich glaube, einstweilen noch als eine offene Frage angesehen werden.

III. Ueber ungesättigte aromatische Säuren.

1) Ueber die Additionsproducte der Zimmtsäure; von Rud. Fittig und F. Binder.

Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure auf die Zimmtsäure. — Im Jahre 1865 ließen unabhängig von einander Erlenmeyer *) und Swarts **) concentrirte Brom- und Chlorwasserstoffsäure bei hoher Temperatur auf die Zimmtsäure einwirken. Beide Chemiker bekamen als Hauptproducte Kohlensäure und ein Oel, welches nach Erlenmeyer *Distyrol*, $C^{16}H^{16}$, nach Swarts aber chlor- resp. bromhaltig sein sollte und deshalb für Chlor- resp. Bromstyrol oder C^8H^9Cl resp. C^8H^9Br gehalten wurde. Erlenmeyer ist der Meinung, daß die Zimmtsäure sich unter den angegebenen Bedingungen einfach in Kohlensäure und Styrol spalte und letzteres dann weiter in Distyrol verwandelt werde, Swarts dagegen glaubt, daß bei der Einwirkung successive die beiden Reactionen :



stattfinden.

Nach unseren Versuchen mit anderen ungesättigten Säuren war es wahrscheinlich, daß die Ursache, weshalb Erlenmeyer und Swarts bei diesen Reactionen keine einfachen Additionsproducte, sondern tiefer greifende Zersetzungen erhielten, in der angewandten hohen Temperatur lag, und daß bei Anwendung sehr concentrirter Wasserstoffsäuren und Einhaltung geeigneter Temperaturverhältnisse die Reaction wesentlich einfacher verlaufen würde. Der Versuch bestätigte das

*) Diese Annalen **185**, 122.

) Daselbst **187, 231.

und zeigte, dafs schon bei gewöhnlicher Temperatur directe Vereinigung stattfindet.

Uebergießt man fein gepulverte Zimmtsäure in einem mit Glasstöpsel dicht verschließbaren Cylinder mit rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure und schüttelt um, so sieht man deutlich, dafs die Zimmtsäure sich merklich auflöst, aber man bekommt niemals eine klare Lösung, weil schon nach kurzer Zeit, bevor noch alle Säure gelöst ist, sich aus der Flüssigkeit ein weißes krystallinisches Pulver wieder abscheidet. Damit die Umwandlung eine möglichst vollständige sei, haben wir die Masse zwei bis drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann durch Glaswolle abfiltrirt, abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und das Product erst zwischen Fließpapier abgepresst und dann neben Schwefelsäure und Kalihydrat vollständig getrocknet.

Das so erhaltene Rohproduct ergab bei der Brombestimmung folgende Zahlen :

0,1995 Grm. gaben 0,1995 AgBr = 33,96 pC. Br.

Die Formel $C^9H^9BrO^2$ verlangt 34,93 pC. Br.

Die Umwandlung der Zimmtsäure in Bromhydrozimmtsäure war demnach eine vollständige, denn eine genauere Uebereinstimmung der berechneten und theoretischen Werthe war von einem Rohproducte nicht zu erwarten.

Vorläufige Versuche hatten uns gezeigt, dafs die Verbindung in feuchtem Zustande schon bei geringer Temperaturerhöhung theilweise zersetzt wird. Bei der Reinigung durch Umkrystallisiren waren deshalb alle wasserhaltigen Lösungsmittel ausgeschlossen. In absolutem Alkohol und in Aether ist sie so leicht löslich, dafs, abgesehen von einer möglichen Aetherbildung, ihre Trennung von einer kleinen Menge noch beigemengter Zimmtsäure nicht gut bewerkstelligt werden kann. Ein sehr geeignetes Lösungsmittel aber ist wasserfreier Schwefelkohlenstoff. Darin ist die Zimmtsäure leicht

löslich, die Bromhydrozimmtsäure aber, namentlich in der Kälte, schwer löslich. Löst man das gut getrocknete Rohproduct in siedendem Schwefelkohlenstoff auf und filtrirt rasch, so scheiden sich beim Erkalten schöne farblose, perlmutterglänzende Blättchen der reinen Verbindung ab.

I. 0,2335 Grm. gaben, mit Natriumamalgam zersetzt, 0,192 AgBr.

II. 0,269 " " 0,2217 AgBr.

| | Berechnet für $C^9H^9BrO^2$ | Gefunden | |
|----|--------------------------------|----------|--------|
| | | I. | II. |
| Br | 34,98 | 34,99 | 35,07. |

Die Bromhydrozimmtsäure schmilzt bei 137^0 und, wie es scheint, ohne Zersetzung, aber bei wenig höherer Temperatur tritt Gasentwicklung ein.

Ganz genau so, wie gegen Bromwasserstoffsäure, verhält sich die Zimmtsäure, wenn man sie mit sehr concentrirter, bei 0^0 gesättigter Jodwasserstoffsäure zusammenbringt. Das Product wurde in der gleichen Weise gereinigt.

I. 0,27 Grm. gaben, mit Natriumamalgam zersetzt, 0,2294 AgJ
= 0,1239 J.

II. 0,2682 Grm. gaben 0,2268 AgJ = 0,1226 J.

| | Berechnet für $C^9H^9J^2O^2$ | Gefunden | |
|---|---------------------------------|----------|--------|
| | | I. | II. |
| J | 46,01 | 45,89 | 45,71. |

Die Jodhydrozimmtsäure ist in Schwefelkohlenstoff leichter löslich als die gebromte Säure. Sie krystallisirt daraus in kleinen farblosen glänzenden Krystallen, die sich bei längerem Liegen an der Luft etwas gelb färben. Sie schmilzt bei 119 bis 120^0 , zersetzt sich aber dabei unter Gasentwicklung und Abscheidung von Jod.

Die Eigenschaften dieser beiden Säuren lassen keinen Zweifel, dafs sie identisch sind mit den Verbindungen, welche Glaser *) durch Einwirkung von Brom- und Jodwasserstoff auf die Phenylmilchsäure dargestellt hat.

*) Diese Annalen 143, 96.

Verhalten der Bromhydrozimmtsäure bei höherer Temperatur. — Es ist oben schon bemerkt worden, daß die Bromhydrozimmtsäure sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Gasentwicklung zersetzt. Um diese Reaction genauer zu studiren, brachten wir eine abgewogene Menge der Säure in ein gut getrocknetes Proberohr, welches mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen wurde. Durch beide Oeffnungen gingen Glasröhren, von denen die eine eben unterhalb des Korks mündete, während die andere tiefer hinein, bis nahe an die Substanz reichte; die äußeren Enden dieser beiden Glasröhren waren, um die Feuchtigkeit der Luft abzuhalten, mit Chlorcalciumröhren verbunden. Das Proberohr wurde darauf in ein Bad von geschmolzenem Paraffin eingetaucht, die Temperatur desselben langsam steigen gelassen und gleichzeitig ein langsamer Luftstrom durch den Apparat gesaugt. Bei 142 bis 143° (im äußeren Paraffinbad gemessen) war die ganze Menge der Säure zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen, in der sich aber, als die Temperatur nur wenig stieg, kleine Gasbläschen bildeten. Das Paraffinbad wurde langsam bis auf 150° erhitzt und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar war. Die geschmolzene Masse hatte sich dabei ziemlich stark gebräunt und an den aus dem Paraffinbade herausragenden Theilen der Röhrenwände hatten sich glänzende weiße Krystalle abgesetzt. Als die Zersetzung beendigt zu sein schien, ließen wir erkalten und wogen.

1,488 Grm. Substanz ließen einen Rückstand von 1,0015 Grm. Es hatte also ein Verlust von 0,4865 Grm. stattgefunden.

Der Gleichung $C^9H^9BrO^2 = C^9H^8O^2 + HBr$ entspricht ein Verlust von 0,526 Grm. und es waren demnach 92,5 pC. der angewandten Säure schon unter 150° der angegebenen Gleichung gemäß zersetzt. Zur größeren Sicherheit haben wir die rückständige Masse noch aus Schwefelkohlenstoff

umkrystallisirt. Sie enthielt aufer einer sehr kleinen Menge von unzersetzter Bromhydrozimmtsäure nur Zimmtsäure. Nebenproducte waren in nachweisbarer Menge also nicht entstanden.

Einwirkung von kohlensaurem Natrium auf die Brom- und Jodhydrozimmtsäure. — Wird die Bromhydrozimmtsäure mit der zehnfachen Menge kalten Wassers übergossen und darauf etwas mehr kohlensaures Natrium, als zur Neutralisation erforderlich ist, in wässriger Lösung oder als Pulver hinzugesetzt, so löst sich die Säure, aber gleichzeitig tritt eine milchige Trübung ein und nach kurzem Stehen sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine leichtbewegliche Oelschicht an. Nachdem die Flüssigkeit klar geworden war, wurde das Oel abgehoben und erstere am umgekehrten Kühler zum Sieden erhitzt. Es fand keine weitere Bildung von Oel statt. Die Reaction hatte demnach schon bei gewöhnlicher Temperatur ihr Ende erreicht. Spätere Versuche zeigten uns, daß die Zersetzung in gleicher Weise auch bei 0° verläuft.

Das abgehobene Oel wurde entwässert und destillirt. Es ging vom ersten bis zum letzten Tropfen innerhalb der Temperaturgrenzen 144 bis 144,5° (Quecksilber ganz im Dampf) über und die Analyse bestätigte, daß es ganz reines *Styrol* war.

I. 0,1862 Grm. gaben 0,6288 CO² und 0,1312 H²O.

II. 0,2925 „ „ 0,9866 „ „ 0,2016 „

| | Berechnet für C ⁶ H ⁶ | Gefunden | |
|---|--|----------|-------|
| | | I. | II. |
| C | 92,31 | 92,11 | 92,00 |
| H | 7,69 | 7,84 | 7,62 |
| | 100,00. | | |

Der Siedepunkt des Styrols soll nach früheren Angaben bei 146° liegen. Das ist offenbar etwas zu hoch, aber wenige Chemiker werden das Styrol wohl so rein unter Händen gehabt haben. Beim Aufbewahren, selbst in zugeschmolzenen

Glasröhren, ging auch dieses ganz reine Styrol in völlig durchsichtiges, glasartiges Metastyrol über.

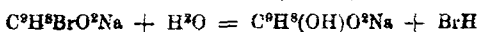
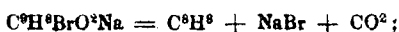
Um zu erfahren, ob und welche andere Producte bei der Zersetzung entstanden waren, wurde die vom Styrol getrennte Flüssigkeit angesäuert. Es schied sich eine kleine Menge einer schwer löslichen Säure ab, die durch ihren Schmelzpunkt und ihre anderen Eigenschaften leicht als Zimmtsäure erkannt wurde. Die Quantität derselben war sehr gering. Aus 5,5 Grm. Bromhydrozimmtsäure erhielten wir nur 0,2 Grm. Zimmtsäure. Das Filtrat von der Zimmtsäure wurde etwas eingedampft und da sich beim Erkalten Nichts mehr abschied, mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers blieb eine feste Säure zurück, welche, obwohl sie auch nur in relativ kleiner Menge entstanden war, doch durch Umkrystallisiren aus Wasser vollständig gereinigt und analysirt werden konnte.

0,2155 Grm. bei 60° getrocknet gaben 0,5128 CO² und 0,1197 H²O.

| | Berechnet für | Gefunden |
|---|---|----------|
| | C ⁹ H ¹⁰ O ³ | |
| C | 65,06 | 64,87 |
| H | 6,02 | 6,18. |

Die Säure hat demnach die Zusammensetzung der von Glaser beschriebenen Phenylmilchsäure und mit dieser stimmt sie auch in ihren Eigenschaften überein. Sie ist in Wasser, namentlich in warmem, sehr leicht löslich und bildet beim freiwilligen Verdunsten leicht übersättigte Lösungen, aus denen sie beim Hineinlegen eines Krystalsplitters in schönen, sternförmig gruppirten Prismen krystallisirt. Der Schmelzpunkt der bei 60° getrockneten Säure lag bei 93°.

Bei der freiwilligen Zersetzung des bromhydrozimtsäuren Natriums verlaufen also drei ganz verschiedene Reactionen :



neben einander. Von diesen ist die erste aber die bei weitem vorherrschende. Die Ausbeute an chemisch reinem Styrol ist so gut, daß die Reaction wohl als die geeignetste Methode zur Darstellung von Styrol aus Zimmtsäure angesehen werden kann. Zu dem Zweck ist es nicht erforderlich, die Bromhydrozimmtsäure erst vollständig rein darzustellen; man braucht nur gepulverte Zimmtsäure zwei bis drei Tage mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, dann das Product durch Glaswolle oder Asbest abzufiltriren, mit Wasser zu übergießen und mit kohlenausem Natrium bis zur alkalischen Reaction zu versetzen. Aus 12 Grm. des rohen Additionsproducts erhielten wir 3,5 Grm. chemisch reines Styrol. Unter der Voraussetzung, daß das Rohproduct aus reiner Bromhydrozimmtsäure bestanden und keine unveränderte Zimmtsäure mehr enthalten hatte, waren somit 65 pC. der Säure nach der ersten der drei obigen Gleichungen gespalten worden.

Die Jodhydrozimmtsäure verhält sich beim Uebergießen mit Wasser und kohlenausem Natrium genau so wie die gebromte Säure und liefert die gleichen Producte. Der einzige Unterschied besteht darin, daß die Spaltung unter Bildung von Styrol noch mehr vorherrscht und nur äußerst kleine Quantitäten von Zimmtsäure und Phenylmilchsäure gebildet werden. Als wir 10,5 Grm. der reinen Säure mit 100 CC. Wasser übergossen und 16 Grm. festes kohlenausem Natrium zusetzten, erhielten wir 3,6 Grm. chemisch reines Styrol. Danach hatten sich 91 pC. der angewandten Säure in Styrol, Kohlensäure und Jodnatrium gespalten.

Ganz quantitativ scheint diese Spaltung stattzufinden, wenn man die Jodhydrozimmtsäure in eine siedende Lösung von

überschüssigem kohlenurem Natrium einträgt, dann bilden sich nur kaum nachweisbare Spuren von Zimmtsäure und Phenylmilchsäure. Aus 4,5 Grm. der Säure erhielten wir so 1,6 Grm. Styrol, d. i. sehr nahezu die theoretische Menge, denn bei vollständiger Spaltung hätten 1,77 Grm. entstehen müssen.

Dafs die Jodhydrozimmtsäure beim Erwärmen mit wässriger Kalilauge Styrol bildet, ist übrigens von Glaser schon beobachtet.

Zersetzung der Brom- und Jodhydrozimmtsäure durch siedendes Wasser. — Nach Glaser zersetzt sich die gebromte Säure beim Kochen mit Wasser leicht unter Spaltung in Bromwasserstoff und Zimmtsäure.

Wir erhitzen die reine gebromte Säure mit der zehnfachen Menge Wasser am Rückfluskühler. Die Zersetzung erfolgte rasch und es bildete sich eine klare Lösung, in der sich einige leichte Oeltröpfchen befanden. Diese gingen beim Abdestilliren mit den ersten Wasserdämpfen über und erwiesen sich als *Styrol*. Die Quantität derselben war eine sehr geringe. Aus der Lösung schied sich beim Erkalten reine Zimmtsäure in farblosen Krystallen ab. Wir haben diese gesammelt und gewogen. Aus 8 Grm. der gebromten Säure waren 2 Grm. Zimmtsäure entstanden. Das ist nicht die Hälfte von der Menge, die gebildet werden mußte, wenn die Säure sich vollständig in Bromwasserstoff und Zimmtsäure gespalten hätte. Da nun die Quantität des gebildeten Styrols so gering war, dafs sie nicht wesentlich in Betracht kam, so mußte nothwendigerweise noch ein anderes Product in ansehnlicher Menge entstanden sein, und in der That erhielten wir durch Ausschütteln des Filtrats von der Zimmtsäure mit Aether und Entfernen des Aethers durch Destillation einen beträchtlichen Rückstand, der beim Behandeln mit kaltem Wasser sich unter Zurücklassung einer Spur von Zimmtsäure

auflöste und aus der eingeengten Lösung in schönen farblosen Prismen wieder auskrystallisirte. Diese schmolzen nach dem Trocknen in der Wärme bei 93° , besaßen alle anderen Eigenschaften und, wie die Analyse zeigte, auch die Zusammensetzung der *Phenylmilchsäure*.

0,2378 Grm. gaben 0,5654 CO^2 und 0,1324 H^2O .

| | Berechnet für $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^3$ | Gefunden |
|---|--|----------|
| C | 65,06 | 64,84 |
| H | 6,02 | 6,19. |

Bei der Zersetzung der Bromhydrozimmtsäure mit siedendem Wasser waren also die drei gleichen Reactionen, wie beim Behandeln mit kohlen-saurem Natrium in der Kälte, neben einander verlaufen, aber doch findet zwischen den beiden Zersetzungen eine sehr wesentliche Verschiedenheit statt; denn gerade die Spaltung in Styrol, Kohlensäure und Bromwasserstoff, welche die vorherrschende bei der Behandlung mit kohlen-saurem Natrium ist, tritt bei der Zersetzung mit siedendem Wasser sehr zurück und dagegen werden die beiden anderen Reactionen, welche dort nur als Nebenreactionen anzusehen sind, hier zu Hauptreactionen. Bei weitem die größte Menge der Bromhydrozimmtsäure, nahezu 70 pC., geht in Phenylmilchsäure über. Es dürfte deshalb diese Reaction wohl die vortheilhafteste und bequemste Methode zur Darstellung der Phenylmilchsäure sein; denn die Trennung derselben von der so sehr schwer löslichen Zimmtsäure bietet nicht die geringste Schwierigkeit und mit der letzteren kann dieselbe Behandlung wiederholt werden. Einen Verlust hat man nur durch die gleichzeitige Bildung von Styrol, allein dieser ist sehr gering.

Die Jodhydrozimmtsäure verhält sich auch bei dieser Reaction der gebromten Säure sehr ähnlich, jedoch findet der Unterschied statt, dafs hier die Spaltung in Zimmtsäure und Jodwasserstoff die bei weitem vorherrschende Reaction wird.

Aus 5 Grm. Jodhydrozimmtsäure erhielten wir 2 Grm. Zimmtsäure, während bei einer glatten Spaltung 2,68 Grm. hätten entstehen müssen.

Dibromhydrozimmtsäure. — Das Dibromid der Zimmtsäure ist schon im Jahre 1863 von Schmitt *) durch Einwirkung von Bromdampf auf die Zimmtsäure dargestellt worden. Es läßt sich nach Schmitt nicht wohl durch Einwirkung von flüssigem Brom auf die Zimmtsäure darstellen und nach Erlenmeyer mufs auch die Gegenwart von Wasser bei der Reaction ausgeschlossen werden. Bei den späteren Arbeiten mit dieser Verbindung ist immer die sehr unbequeme Bereitungsmethode von Schmitt beibehalten und Glaser **) beschreibt eine eigene Vorrichtung, um sie auf diese Weise in etwas gröfserer Menge zu bereiten. Zur Umwandlung von 30 Grm. Zimmtsäure waren etwa 8 Tage erforderlich und das Product enthielt immer noch freie Zimmtsäure. Wir haben gefunden, dafs man die Verbindung leicht, in ganz kurzer Zeit und vollständig rein darstellen kann, wenn man die Zimmtsäure in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff löst und in diese Lösung langsam die berechnete Menge Brom, gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, unter Umschütteln einfliefsen läfst. Die Reaction ist eine vollständige, auch wenn sich von der bei gelinder Wärme gelösten Zimmtsäure nachher etwas wieder abgeschieden hat. Die Dibromhydrozimmtsäure, welche in Schwefelkohlenstoff sehr wenig löslich ist, scheidet sich in dem Masse, wie sie sich bildet, als ein weifses Pulver ab. Bromwasserstoffentwicklung findet dabei nicht oder höchstens spurenweise statt. Das Product braucht nachher nur abfiltrirt, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet zu werden. Wir erhielten auf diese

*) Diese Annalen **127**, 319.

) Dasselbat **143, 331.

Weise aus 6 Grm. Zimmtsäure 11,8 Grm. der gebromten Säure. Die theoretische Menge ist 12,5 Grm. Dafs das so erhaltene Product direct die ganz reine Verbindung ist, zeigte uns die Analyse.

0,2685 Grm. gaben mit Natriumamalgam zersetzt 0,3281 AgBr.

| | Berechnet für $C^9H^8Br^2O^2$ | Gefunden |
|----|----------------------------------|----------|
| Br | 51,95 | 51,96. |

Die Zersetzung der Dibromhydrozimmtsäure beim Kochen mit Wasser ist schon vom Schmitt *), Erlenmeyer **) und Glaser ***) studirt worden. Nach ihren Angaben entstehen dabei: β -Bromstyrol, Kohlensäure, Bromphenylmilchsäure, Zimmtsäure und harzige Producte. Wir haben den Versuch wiederholt und können im Allgemeinen die obigen Angaben bestätigen, nur müssen wir die von Glaser beobachteten harzigen Producte und die Zimmtsäure als von Verunreinigungen seines Materials herrührend bezeichnen. Bei unseren Versuchen mit der reinen Dibromhydrozimmtsäure trat keine Färbung beim Kochen mit Wasser ein, es schied sich ein farbloses Oel unter einer farblosen, wässerigen Lösung ab, harzige Producte waren selbst nicht spurenweise aufgetreten und Zimmtsäure erhielten wir in so geringer Menge, dafs wir kaum eine Schmelzpunktsbestimmung damit ausführen konnten. Das Bromstyrol ist von Glaser nicht rein erhalten worden, trotzdem dafs er die nach seinen Angaben bei 228° unzersetzt siedende Verbindung erst durch Destillation im Vacuum und dann durch 9malige fractionirte Destillation reinigte. Unsere Beobachtungen über diese Verbindung weichen von den seinigen in mehrfacher Beziehung ab. Wenn man das mit Wasserdampf abdestillirte Oel vom Wasser trennt und

*) Schmitt a. a. O.

**) Zeitschr. f. Chem. und Pharm. 1864, 545.

***) Diese Annalen 147, 84 und 154, 168.

nach dem Entwässern mit Chlorcalcium der Destillation unterwirft, so beginnt es bei 216° zu sieden und die grösste Menge geht bis 225° über. Dabei entwickelt sich sehr viel Bromwasserstoff und es findet augenscheinlich irgend eine Zersetzung statt. Das zwischen 216 und 225° aufgefangene Destillat erstarrte in einer Kältemischung fast vollständig und liefs sich durch Abpressen zwischen Fließpapier von einem flüssig gebliebenen Theil trennen. So wurde eine blendend weisse Krystallmasse erhalten, welche bei $+ 7^{\circ}$ schmolz und bei 0° augenblicklich und vollständig wieder erstarrte. Diese Substanz war unzweifelhaft ganz reines Bromstyrol. Im Vertrauen auf die Angabe von *Glaser*, dafs sie ohne Zersetzung destillirbar sei, haben wir sie destillirt. Sie ging dabei vollständig zwischen 219 und 221° (Quecksilber ganz im Dampf) über, also bei beträchtlich niedrigerer Temperatur als *Glaser* angiebt; während der Destillation fand aber eine deutlich wahrnehmbare Entwicklung von Bromwasserstoff statt und das Destillat erstarrte bei 0° nicht mehr so vollständig, wie vorher. Augenscheinlich hatte demnach bei der Destillation eine geringe Zersetzung stattgefunden und in Folge davon ergab die Brombestimmung den Gehalt an Brom um 1 pC. zu niedrig.

0,2593 Grm. gaben 0,2595 AgBr = 42,60 pC. Br.

Die Formel C^8H^7Br verlangt 43,71 pC. Br.

Löst man das Bromstyrol in Schwefelkohlenstoff und fügt eine Lösung von Brom in demselben Lösungsmittel hinzu, so entfärbt sich dieses ohne Entwicklung von Bromwasserstoff und beim freiwilligen Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs bleibt ein gelbes Oel zurück, welches beim Abkühlen leicht erstarrt. Durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Chloroform oder Ligroin, worin die Verbindung leicht löslich ist, erhält man sie in langen farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 37 bis 38° liegt.

0,2583 Grm. gaben in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam zersetzt 0,4245 AgBr.

| | Berechnet für $C^8H^7Br^3$ | Gefunden |
|----|-------------------------------|----------|
| Br | 69,97 | 69,93. |

Die Verbindung war demnach reines *Bromstyroidibromid* (Tribromäthylbenzol).

Nach den Eigenschaften, welche das direct erhaltene Oel und das reine Monobromstyrol besitzen, ist es unzweifelhaft, dafs ersteres noch einen anderen, bei der Destillation sich zersetzenden Körper, vielleicht das isomere nicht destillirbare α -Bromstyrol beigemischt enthielt. In Bezug auf das zweite Zersetzungsproduct, die Phenylbrommilchsäure, weichen unsere Beobachtungen nicht wesentlich von denen Glaser's ab.

Gegen kohlsaures Natrium ist die Dibromhydrozimmtsäure etwas beständiger als die einfach gebromte Säure. Uebergießt man sie mit Wasser und fügt kohlsaures Natrium bis zur stark alkalischen Reaction hinzu, so verwandelt sie sich in ein schwer lösliches krystallinisches Natriumsalz, welches nach dreitägigem Verweilen in der alkalischen Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur dem Anschein nach noch vollständig unverändert war, bei der geringsten Temperaturerhöhung aber fand Zersetzung unter Abscheidung eines Oeles statt.

2) Notiz über die Amidohydrozimmtsäure (Phenylamido-propionsäure); von *Eduard Posen*.

Die leichte Zersetzbarkeit der Bromhydrozimmtsäure bei Gegenwart von kohlsaurem Natrium machte es wahrscheinlich, dafs ähnliche Reactionen, wie die in der vorstehenden Arbeit beschriebenen, auch bei der Einwirkung von Ammoniak stattfinden würden. Es war zu vermuthen, dafs dabei anstatt der Phenylmilchsäure die entsprechende Amidosäure entstehen und man durch diese Reactionen zu einer Classe von aromatischen Verbindungen gelangen würde, als deren hauptsäch-

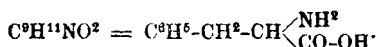
licher und wenn wir nicht irren bis jetzt einziger Vertreter das Tyrosin anzusehen ist, dessen Synthese so vielfach vergeblich versucht worden ist.

Der Versuch hat diese Voraussetzungen als vollkommen richtig erwiesen.

Trägt man reine Bromhydrozimmtsäure allmählig in concentrirtes wässriges Ammoniak ein, dessen Temperatur durch Abkühlen mit Eiswasser beständig auf 0° erhalten wird, so lösen sich die ersten Portionen anfangs klar auf, aber nach wenig Augenblicken bemerkt man eine von unten nach oben fortschreitende milchige Trübung, und wenn man nach dem Eintragen aller Säure die Flüssigkeit einige Stunden ruhig in dem Eiswasser stehen läßt, sammelt sich an der Oberfläche eine klare Oelschicht an, die, wie bei den früheren Versuchen, aus reinem Styrol besteht.

Wird die vom Styrol getrennte wässrige Flüssigkeit auf dem Wasserbade etwas eingedampft, oder, besser noch, stellt man sie unter eine Glasglocke neben Schwefelsäure, so scheiden sich, sobald das überschüssige Ammoniak größtentheils entwichen ist, aus der immer noch schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit schöne glänzende farblose Krystalle ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein sind.

Die Analyse ergab die Formel der Amidohydrozimmtsäure :



0,2243 Grm. gaben 0,5383 CO² und 0,1384 H²O.

0,2245 Grm. gaben nach Dumas' Methode 17,5 CC. Stickgas bei 23° und 745 MM. Druck.

| | Berechnet für C ⁹ H ¹¹ NO ² | Gefunden |
|---|---|----------|
| C | 65,45 | 65,45 |
| H | 6,67 | 6,85 |
| N | 8,48 | 8,61. |

Die Amidohydrozimmtsäure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leicht löslich. In Alkohol löst sie

sich leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff dagegen ist sie fast unlöslich. Aus Wasser krystallisirt sie besonders beim freiwilligen Verdunsten in sehr grofsen, gut ausgebildeten, stark glänzenden Krystallen. Sie schmilzt constant bei 120 bis 121°.

Sie ist ziemlich indifferent, ihre Eigenschaften als Säure und als Base sind nur wenig ausgeprägt. Es ist schon oben erwähnt, dafs sie sich aus einer von freiem Ammoniak noch alkalisch reagirenden Lösung in freiem Zustande abscheidet. In kalter verdünnter Salzsäure löst sie sich nicht merklich leichter, als in Wasser und wenn man sie bei gelinder Wärme in verdünnter überschüssiger Salzsäure auflöst, so krystallisirt beim Erkalten oft ein Theil der Verbindung unverändert wieder aus, läfst man aber die kalt bereitete Lösung in verdünnter Salzsäure im Exsiccator verdunsten, so bleibt eine feste trockne krystallinische Masse zurück, die stark salzsäurehaltig ist. Beim Eindampfen ihrer Lösung in Salzsäure auf dem Wasserbade zersetzt sie sich in Zimmtsäure und Salmiak.

In kalter verdünnter Natronlauge löst sie sich ohne Freiwerden von Ammoniak auf.

Neben dieser Amidosäure und dem Styrol entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Bromhydrozimmtsäure auch eine gewisse Menge von Zimmtsäure. Ob auferdem noch Phenylmilchsäure gebildet wird, haben wir bis jetzt nicht festgestellt. Wir sind damit beschäftigt, die beschriebene Reaction zur Darstellung von analogen aromatischen Amidosäuren und speciell zur Synthese des Tyrosins zu verwerthen und werden darüber später ausführlichere Mittheilungen machen.

3) Ueber die Atropa- und Isatropasäure; von *Eud. Fittig* und *C. Wurster*.

Die mit der Zimmtsäure isomere Atropasäure ist seit den

interessanten Arbeiten von Kraut *) und Lossen **) über die Spaltung des Atropins nicht wieder Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Für unsern Zweck war es von besonderer Wichtigkeit, die Verschiedenheit im chemischen Verhalten isomerer ungesättigter Säuren bei der Einwirkung der gleichen Reagentien unter denselben Versuchsbedingungen zu studiren und aus diesem Grunde haben wir auch die Atropasäure und die Isatropasäure in den Kreis unserer Untersuchung hineingezogen. Da wir unzweifelhaft mit viel größeren Quantitäten als Kraut und Lossen arbeiteten, sind wir in der Lage, die Angaben dieser Gelehrten in mehr als einer Beziehung zu ergänzen und zu berichtigen und wir halten es deshalb für nicht überflüssig, auch unsere Beobachtungen über die Darstellung und Eigenschaften der von unseren Vorgängern schon dargestellten Verbindungen etwas ausführlicher mitzutheilen.

Tropasäure. — Wir waren zufällig in den Besitz einer größeren Menge dieser Säure gelangt. Ein Präparat, welches wir von Dr. Schuchardt in Görlitz unter dem Namen Atropasäure bezogen hatten, bestand aus annähernd reiner Tropasäure. Wir haben daraus die ganz reine Säure dargestellt, um ihre Eigenschaften genau zu kennen und sie mit einer isomeren Säure, die wir nachher beschreiben werden, vergleichen zu können.

Die reine Tropasäure krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten ihrer wässerigen Lösung in schönen durchsichtigen, wie es scheint dem rhombischen System angehörenden Tafeln, die meistens sich zu großen rosettenartigen Aggregaten gruppiren; beim Erkalten der sehr concentrirten heißen Lösung dagegen scheidet sie sich in der Regel in Nadeln ab. Sie ist

*) Diese Annalen **120**, 280; **133**, 87 und **140**, 242.

) Dasselbst **131, 43 und **130**, 230.

in Wasser leicht, in siedendem fast in jedem Verhältnifs löslich, in Schwefelkohlenstoff ist sie fast unlöslich, von heifsem Benzol wird sie etwas gelöst und beim Erkalten der Lösung scheiden sich kleine farblose Krystalle ab. Sie schmilzt bei 117 bis 118°, wie Lossen richtig angiebt. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich nicht. Weder durch längeres Kochen mit Wasser am Rückfluskühler (wir erhitzen 1 Grm. Säure mit 20 CC. Wasser 5 Stunden lang), noch beim Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 130° wird sie verändert. Beim Kochen mit Baryhydrat geht sie in Atropasäure über, aber die Umwandlung erfolgt nicht ganz glatt. Aus 25 Grm. Tropasäure erhielten wir durch siebenstündiges Kochen mit einer concentrirten Lösung von 50 Grm. Baryhydrat nur 13 Grm. reiner Atropasäure. Aus den letzten Mutterlaugen wird beim Ausschütteln mit Aether eine halbflüssige, nur schwierig erstarrende, bräunlichgelbe Masse ausgezogen, die allerdings bei abermaligem Kochen mit Baryhydrat noch etwas Atropasäure giebt, aber lange nicht vollständig in diese übergeht.

Darstellung und Eigenschaften der Atropasäure. — Je 50 Grm. Atropin wurden mit 100 Grm. käuflichem Baryhydrat und 1 Liter Wasser 15 Stunden am Rückfluskühler im Sieden gehalten, dann wurde etwas eingedampft, heifs filtrirt und mit Salzsäure gefällt. Die Atropasäure schied sich als ein rasch erstarrendes Oel ab und nach einiger Zeit krystallisirte aus der Lösung noch eine ziemliche Menge von derselben Säure aus. Das Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt. Aus dem Rückstand von der ätherischen Lösung kann durch Krystallisation noch Atropasäure gewonnen werden, wir fanden es aber praktischer, ihn vorher nochmals mit Baryhydrat zu kochen und die Lösung dann wie vorher weiter zu verarbeiten.

Aus 100 Grm. Atropin erhielten wir so durchschnittlich 44 bis 46 Grm. Atropasäure.

Das geeignetste Lösungsmittel, um die Atropasäure durch Krystallisation vollständig zu reinigen, ist ein Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser. Durch Krystallisation aus siedendem Wasser allein erhält man sie stets mit einer kleinen Menge von Isatropasäure verunreinigt und ein großer Theil der gelösten Säure scheidet sich beim Erkalten erst ölförmig aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in prachtvoll glänzenden, farblosen blätterigen Krystallen. Ihr Schmelzpunkt wurde constant zwischen 106 und 107° gefunden. Kraut fand 106,5°, die weitere Angabe von Kraut aber, daß die Säure mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig, aber für sich destillirbar sei, ist unrichtig. Schon der starke Geruch, den die heiße wässerige Lösung besitzt, beweist, daß sie sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und man kann sie in der That leicht, wenn auch aus einem gleich nachher anzuführenden Grunde nicht vollständig durch Destillation ihrer wässerigen Lösung verflüchtigen. 130 CC. des Destillats einer verdünnten Lösung gaben uns 0,045 Grm. reiner Atropasäure. Dagegen ist die Säure für sich nicht ohne Zersetzung destillirbar, wenigstens nicht unter gewöhnlichem Luftdruck. Das Thermometer steigt bei der Destillation rasch auf 265°, bleibt eine kurze Zeit bei 267° stationär, während einige in der Vorlage erstarrende Tropfen übergehen, dann steigt es rasch und zwischen 300 und 360° destillirt ein gelbes fluorescirendes Oel über. Unter beträchtlich vermindertem Druck dagegen lassen sich kleine Mengen der Säure ohne erhebliche Zersetzung destilliren. Bei 75 MM. Druck siedete die Säure bei 202 bis 204°, das Destillat erstarrte ganz, schmolz aber bei 104 bis 106°, also etwas niedriger, als die nicht destillirte Säure und im Destillationsgefäß war auch bei dieser Operation ein brauner Rückstand geblieben.

Umwandlung der Atropasäure in Isatropasäure. — Die Atropasäure schmilzt bei 106 bis 107° zu einer wasserhellen

Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Wiederholt man die Schmelzpunktsbestimmung mit derselben Probe mehrmals, so findet das Schmelzen immer bei der gleichen Temperatur statt, aber man beobachtet bald, dafs in der geschmolzenen Probe kleine ungeschmolzene Partikelchen bleiben. Um diese auch zum Schmelzen zu bringen, liefsen wir die Temperatur langsam steigen, aber anstatt zu verschwinden, nahm die Ausscheidung fester Theile beständig zu. Wir haben darauf eine gröfsere Menge, mehrere Grm. der Säure, in einer offenen Schale im Luftbade langsam von 100 auf 140° erhitzt und längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten. Nach einigen Stunden war die Masse wieder ganz fest geworden und bestand nun, wie die weitere Untersuchung zeigte, zum bei weitem gröfsten Theil aus Isatropasäure.

Die Umwandlung der Atropasäure in Isatropasäure findet aber auch schon beim Kochen mit Wasser statt. Wir haben oben schon erwähnt, dafs die aus siedendem Wasser umkrystallisirte Atropasäure fast immer mit kleinen Mengen Isatropasäure verunreinigt ist. In der Regel findet sich diese allerdings nicht in den ersten Ausscheidungen gleich nach dem Erkalten, denn die einmal gelöste Isatropasäure scheidet sich nur langsam wieder ab und mischt sich deshalb den späteren Krystallisationen der Atropasäure bei. Man erkennt die Gegenwart von Isatropasäure leicht, wenn man die Säure mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Darin löst sich die Atropasäure ziemlich leicht und vollständig auf, während die Isatropasäure als ein weifses krystallinisches Pulver ungelöst bleibt. Da wir auch durch Umkrystallisiren von Atropasäure, welche frei von Isatropasäure war, eine kleine Menge von der letztern Säure erhielten, erhitzen wir die reine Atropasäure mit weniger Wasser, als zur vollständigen Lösung erforderlich, am Rückflufskühler zum Sieden. So lange noch geschmolzene Atropasäure vorhanden war, bemerkte man keine Abscheidung

von Isatropasäure, aber nach einigen Stunden war das Oel vollständig verschwunden und an seiner Stelle ein schweres Krystallpulver aufgetreten, welches sich rasch vermehrte und die Ursache war, daß das weitere Kochen unregelmäßig und unter sehr heftigem Stossen stattfand. Wir haben das Sieden im Ganzen etwa 14 Stunden unterhalten, dann die in der Hitze abgeschiedene Isatropasäure abfiltrirt und aus dem Filtrat die unveränderte Atropasäure mit Wasserdämpfen abdestillirt. Wir erhielten so aus 1 Grm. reiner Atropasäure 0,74 Grm. reine Isatropasäure, 0,045 Grm. unveränderte Atropasäure und 0,03 Grm. eines nicht gut mehr trennbaren Gemisches von Atropasäure und Isatropasäure. Die Umwandlung der Atropasäure bei längerem Kochen mit Wasser ist demnach eine nahezu vollständige. Diese Reaction ist übrigens, wie es scheint, schon von Kraut ausgeführt, aber von ihm durchaus missverstanden worden. Er *) erhitzte Atropasäure mit rauchender Salzsäure auf 137°, behandelte das Product mit kohlensaurem Kalium und erhielt so „eine in Aether und in Benzol völlig lösliche Säure, welche bei anhaltendem Kochen mit Wasser langsam zu fester krystallinischer Isatropasäure erstarrte.“ Daß diese in Aether und Benzol völlig lösliche Säure unveränderte oder regenerirte Atropasäure war, scheint Kraut entgangen zu sein.

Die Isatropasäure hat keine Aehnlichkeit mehr mit der Atropasäure. Sie ist in kaltem Wasser scheinbar unlöslich, in siedendem Wasser sehr schwer löslich. Die heiß bereitete Lösung bleibt beim Erkalten längere Zeit klar oder milchig getrübt und scheidet die gelöste Säure nur ganz allmählig als krystallinisches Pulver ab. Leichter löst sie sich in Alkohol, ohne indess daraus gut zu krystallisiren. Verdünnt man die

*) Diese Annalen 148, 243.

alkoholische Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser und erwärmt bis zur klaren Lösung, so scheiden sich beim Erkalten etwas gröfsere, harte, aber undurchsichtige Krystalle ab, die wenn die Säure vorher nicht ganz rein war auch noch gelb gefärbt sind. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin ist sie so gut wie unlöslich. Das geeignetste Lösungsmittel ist Eisessig. Daraus krystallisirt sie beim Erkalten sofort in völlig farblosen, gut ausgebildeten kleinen Krystallen, während die etwa vorhandenen färbenden Verunreinigungen gelöst bleiben. Die reine Säure schmilzt bei 240 bis 240,5°, geringe Verunreinigungen erniedrigen den Schmelzpunkt und Lossen's Säure, welche schon bei circa 200° schmolz, war offenbar noch unrein. Die geschmolzene Säure erstarrt in der Regel, besonders bei rascher Abkühlung, zu einem amorphen farblosen und durchsichtigen Glas.

Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf die Atropasäure. — Der Versuch wurde genau in derselben Weise wie mit der Zimmtsäure ausgeführt und es fanden auch genau die gleichen Erscheinungen statt. Die Atropasäure löste sich auf, aber bevor sie noch ganz gelöst war, begann die Abscheidung des gebildeten Products. Nach 24stündigem Stehen wurde durch Glaswolle filtrirt, abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und die Masse möglichst rasch durch wiederholtes starkes Abpressen zwischen Papier und dann neben Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet.

0,2105 Grm. dieses Rohproductes gaben 0,1662 AgBr = 38,6 pC. Br.

0,2989 Grm. des Rohproductes von einer andern Darstellung gaben

0,2307 AgBr = 32,9 pC. Br.

Die Formel $C^9H^9BrO^2$ verlangt 34,93 pC. Br.

Trotzdem, dafs der Bromgehalt nahezu der theoretische ist und die Reaction demnach beendet war, ist das Product doch nicht einmal annähernd rein. Es schmilzt ganz unregelmäfsig zwischen 60 und 80°. Die Reinigung ist mit manchen

Schwierigkeiten verbunden. In den gewöhnlichen indifferenten Lösungsmitteln : Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, ist es sehr leicht löslich und diese Lösungen scheiden keine Krystalle ab, sondern hinterlassen einen dicken Syrup, in welchem erst nach längerem Stehen die Bildung von Krystallen stattfindet. Diese vermehren sich nur langsam und selbst nach mehrwöchentlichem Stehen ist noch ein Theil dickflüssig. Ein geeigneteres Lösungsmittel ist der unter 100° siedende Theil des käuflichen Ligroïns nach dem vollständigen Entwässern. Darin ist die Verbindung schwerer löslich und aus der heifs gesättigten Lösung scheiden sich schon beim Erkalten Gruppen von harten prismatischen Krystallen ab, die bei 87 bis 89°, indess auch noch nicht ganz constant schmelzen. Löst man diese Krystalle aber in wenig Schwefelkohlenstoff auf und schichtet auf diese Lösung vorsichtig etwa das doppelte Volumen Ligroïn, so scheiden sich, wenn man die zu rasche Verdunstung durch Bedecken mit einem Uhrglas und Ueberstülpen eines gröfseren Becherglases verhindert, bei ruhigem Stehen grofse, rundum ausgebildete wasserhelle Krystalle ab, welche augenscheinlich dem triklinen System angehören.

Die Ausbeute an ganz reiner Verbindung ist nicht die Hälfte der theoretischen, denn auch beim Umkrystallisiren aus Ligroïn erhält man nicht die ganze Menge der aufgelösten Verbindung krystallisirt; die Mutterlaugen von der ersten Krystallisation geben beim freiwilligen Verdunsten in der Regel nur noch wenige unreine Krystalle und hinterlassen schliesslich wieder einen fast farblosen Syrup, aus welchem sich beim Stehen allmählig noch einzelne Krystalle abscheiden. Die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung ist uns nicht ganz klar geworden. Vor dem Auflösen war die Masse vollkommen fest und trocken und gab beim starken Pressen zwischen Papier auf diesem keinen Fleck mehr. Es scheint fast, als ob in der Lösung selbst allmählig Zersetzung stattfindet,

möglich freilich wäre es auch, daß sich bei der Einwirkung von Bromwasserstoff zwei isomere Verbindungen gebildet haben, von welchen wir durch Krystallisation nur die eine rein erhielten; allein dagegen spricht eine Beobachtung, welche wir nachher mittheilen wollen.

Daß die oben beschriebenen schönen Krystalle reine *Bromhydratropasäure* sind, beweist die Analyse.

I. 0,1975 Grm. gaben 0,1618 AgBr.

II. 0,2425 Grm. gaben 0,2004 AgBr.

| | Berechnet für $C^9H^9BrO^2$ | Gefunden | |
|----|--------------------------------|----------|--------|
| | | I. | II. |
| Br | 84,98 | 84,86 | 85,16. |

Die reine Bromhydratropasäure schmilzt constant bei 93 bis 94°. Sie ist in Wasser unlöslich, in allen anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Von der isomeren Bromhydrozimmtsäure unterscheidet sie sich in allen ihren Eigenschaften.

Zersetzung der Bromhydratropasäure durch kohlen-saures Natrium und durch siedendes Wasser. — Die Bromhydratropasäure ist gegen Reagentien etwas beständiger, als die Bromhydrozimmtsäure. Sie löst sich in kaltem kohlen-saurem Natrium klar und ohne Zersetzung auf; denn wenn man gleich nach der Lösung ansäuert, scheidet sie sich unverändert in Oeltröpfchen wieder ab, die beim starken Schütteln oder Hineinwerfen einer Spur der festen Verbindung sofort erstarren.

Beim Erwärmen der alkalischen Lösung findet aber rasch Zersetzung statt und nach etwa 5 Minuten langem Kochen ist keine gebromte Säure mehr vorhanden. Dabei wird keine Spur eines Kohlenwasserstoff's gebildet. Säuert man jetzt mit Salzsäure an, so tritt beim Erkalten nur eine leichte Trübung ein und beim Stehen scheidet sich eine Spur einer Säure ab, die den Schmelzpunkt der Atropasäure hat. Das Filtrat davon giebt an Aether eine sehr reichliche Menge einer in Wasser leicht löslichen Säure ab, die noch mit einer Spur von Atro-

pasäure verunreinigt ist, davon aber leicht durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden kann. Die so erhaltene, an der Luft oder im Exsiccator getrocknete Säure, welche wir *Atrolactinsäure* nennen wollen, ist nach der Formel $C^9H^{10}O^3 + \frac{1}{2}H^2O$ zusammengesetzt. Das Krystallwasser entweicht bei 80 bis 85°.

I. 0,2032 Grm. der im Exsiccatorgetrockneten Substanz gaben 0,4612 CO^2 und 0,12 H^2O .

| | Berechnet für $C^9H^{10}O^{3\frac{1}{2}}$ | Gefunden |
|---|--|----------|
| C | 61,71 | 61,90 |
| H | 6,29 | 6,56. |

II. 0,2197 Grm. verloren bei 85° 0,011 Wasser und die rückständigen 0,2087 Grm. gaben 0,4984 CO^2 und 0,1207 H^2O .

III. 0,1952 Grm. der lufttrockenen Säure verloren bei 85° 0,0117 H^2O .

IV. 0,7554 Grm. verloren bei 85° 0,0407 H^2O .

| | Berechnet für $C^9H^{10}O^3$ | Gefunden | | |
|----------------------------------|---------------------------------|----------|------|-------|
| | | II. | III. | IV. |
| C | 65,05 | 65,13 | — | — |
| H | 6,03 | 6,42 | — | — |
| $C^9H^{10}O^3 + \frac{1}{2}H^2O$ | | | | |
| H^2O | 5,14 | 5,01 | 5,99 | 5,39. |

Die Atrolactinsäure ist in kaltem Wasser leicht, in heissem in jedem Verhältniß löslich. Die concentrirte Lösung gesteht beim Erkalten zu einem Brei von undeutlichen Krystallen, aus verdünnteren Lösungen scheiden sich breite gezackte Nadeln oder breite Schuppen ab, beim langsamen Verdunsten der verdünnten Lösung über Schwefelsäure bilden sich zuweilen auch große, zu Drusen vereinigte Spießse. Die in der Flüssigkeit vollständig wasserhellen und durchsichtigen Krystalle werden über Schwefelsäure matt, scheinen aber ihr Krystallwasser nicht oder äußerst langsam zu verlieren. Die nur im Exsiccator getrocknete Säure sintert bei 88 bis 90° zusammen und schmilzt bei 90 bis 91°; der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure liegt zwischen 93 und 94°. Die Säure

ist demnach durchaus verschieden von der Tropasäure. Größere Aehnlichkeit zeigt sie mit der Phenylmilchsäure von Glaser *).

Das Resultat ist das gleiche, ob man die durch Krystallisation gereinigte Bromhydratropasäure oder das direct erhaltene Rohproduct mit kohlensaurem Natrium zersetzt. Man erhält auch im letzteren Falle keine anderen Producte und namentlich keine Tropasäure. Das spricht entschieden gegen die Annahme, daß das Rohproduct ein Gemenge von zwei isomeren Säuren sei.

Atrolactinsäures Calcium, $(C^9H^9O^3)^2Ca + 8H^2O$, ist in siedendem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich. Die heifs bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampfte Lösung erstarrt beim Erkalten fast vollständig, aus verdünnteren Lösungen scheidet sich das Salz in kleinen Drusen oder Krusten ab.

*) So lange wir mit den Versuchen beschäftigt waren, kam es mir nicht in den Sinn, daß diese Oxysäure, die aus einer von der Bromhydrozimmtsäure total verschiedenen gebromten Säure entstanden war, mit der Phenylmilchsäure von Glaser identisch sein könnte. Erst jetzt, bei der Zusammenstellung unserer Beobachtungen, sehe ich, daß dieselben fast in jeder Hinsicht mit denen von Glaser übereinstimmen. Der Schmelzpunkt und die Löslichkeitsverhältnisse beider Säuren sind die gleichen. Freilich giebt Glaser nicht an, daß die Phenylmilchsäure mit Krystallwasser krystallisire, aber seine Phenylbrommilchsäure hat dieselbe merkwürdige Eigenschaft, $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser zu binden und besonders auffällig ist, daß das Baryumsalz unserer Säure 2 Mol. Krystallwasser enthält, die bei 100° nicht entweichen und daß Glaser, welcher das phenylmilchsaure Baryum meistens wasserfrei erhielt, angiebt, daß es sich beim Erkalten der heifs en Lösung als krystallinisches Pulver abscheidet, welches bei 100° getrocknet noch 2 Mol. Krystallwasser enthält. Unter diesen Umständen scheint mir ein genauerer Vergleich der beiden Säuren doch erforderlich zu sein und ich möchte mir weitere Mittheilungen darüber vorbehalten.

0,1808 Grm. des aus concentrirter Lösung abgedehnten und durch dreitägiges Liegen an der Luft getrockneten Salzes verloren bei 138 bis 140° 0,0509 H²O und gaben 0,0476 SO⁴Ca.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---------------|----------|
| 2 (C ⁹ H ⁹ O ³) | 64,20 | — |
| Ca | 7,78 | 7,74 |
| 8 H ² O | 28,02 | 28,15 |
| | <hr/> 100,00. | |

Atrolactinsaures Baryum, (C⁹H⁹O³)²Ba + 2 H²O, wurde durch Neutralisiren der heißen Lösung mit kohlen-saurem Baryum dargestellt. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich. Beim Eindampfen der Lösung scheidet es sich pulverförmig ab, aus heiß gesättigter Lösung krystallisirt es beim Erkalten in kleinen, sehr harten, rosettenartigen Drusen, die lufttrocken bei 200° nur sehr wenig an Gewicht abnehmen; erst zwischen 200 und 220° findet beträchtliche Gewichtsabnahme, aber auch zugleich eine weiter gehende Zersetzung des Salzes statt. Die Menge des Krystallwassers konnte aus diesem Grunde nicht direct bestimmt werden.

- I. 0,2091 Grm. des durch dreitägiges Liegen an der Luft getrockneten Salzes verloren bei halbstündigem Erhitzen auf 175° nur 0,0005 an Gewicht, bei weiterem einstündigem Erhitzen auf 200° abermals 0,0005 und gaben 0,0979 SO⁴Ba.
- II. 0,2729 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,1275 SO⁴Ba.
- III. 0,1153 Grm. lufttrockenes Salz von einer anderen Darstellung gaben 0,054 SO⁴Ba.

| | Berechnet | Gefunden | | |
|---|---------------|----------|-------|-------|
| | | I. | II. | III. |
| 2 (C ⁹ H ⁹ O ³) | 65,61 | — | — | — |
| Ba | 27,23 | 27,52 | 27,47 | 27,54 |
| 2 H ² O | 7,16 | — | — | — |
| | <hr/> 100,00. | | | |

Atrolactinsaures Zink, (C⁹H⁹O³)²Zn + 2 H²O, wurde wie das vorige Salz durch Auflösen von kohlen-saurem Zink in der verdünnten heißen Säurelösung dargestellt. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in siedendem. Aus der heiß gesättigten Lösung scheidet es sich

beim Erkalten in kleinen Blättchen oder Nadeln ab, die nach dem Trocknen Perlmutterglanz besitzen. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° kaum an Gewicht, giebt aber bei 120 bis 140° das Krystallwasser ab. Wir haben uns durch einen besonderen Versuch überzeugt, dafs bei dieser Temperatur keine andere Zersetzung des Salzes stattfindet. Das bei dieser Temperatur bis zum constanten Gewicht getrocknete Salz gab in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Aether ausgeschüttelt an diesen nur unveränderte Atrolactinsäure ab.

0,2271 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° nur 0,0002 an Gewicht und gaben 0,0427 ZnO.

0,125 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 135° 0,0114 H^2O .

| | Berechnet | Gefunden |
|-------------------|---------------|----------|
| 2 ($C^9H^9O^3$) | 76,57 | — |
| Zn | 15,08 | 15,09 |
| 2 H^2O | 8,35 | 9,12 |
| | <hr/> 100,00. | |

Auch durch siedendes Wasser wird die Bromhydratropasäure, wengleich langsamer als durch kohlen-saures Natrium zersetzt. Erhitzt man sie mit etwa 10 Th. Wasser am Rückflusskühler, so muß man bis zum vollständigen Verschwinden der geschmolzenen Säure ungefähr eine Viertelstunde kochen. Dabei tritt keine Spur eines Kohlenwasserstoffs auf, die Lösung wird vollkommen klar. Auch wenn das Kochen am abwärts gerichteten Kühler vorgenommen wird, verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen keine Spur eines öligen Körpers. Die Lösung trübt sich bei nachherigem Erkalten und scheidet Krystalle von Atropasäure ab, die mit etwas Isatropasäure verunreinigt sind. Das Filtrat gab an Aether ein Gemenge von Atrolactinsäure mit wenig Atropasäure ab. Bei einem Versuch wurden aus 2 Grm. Bromhydratropasäure im Ganzen 0,5 Grm. Atropasäure erhalten. Danach hatten sich 38 pC. der angewandten Säure einfach in Bromwasserstoff und Atropa-

säure gespalten. Die Oxysäure war in jeder Beziehung identisch mit der durch kohlenensaures Natrium gewonnenen.

Beim Kochen mit Wasser liefert die Bromhydratropasäure demnach die gleichen Producte wie bei der Zersetzung in alkalischer Lösung. Es findet jedoch der Unterschied statt, daß die Spaltung in Atropasäure und Bromwasserstoff, welche beim Erwärmen mit kohlensaurem Natrium nur ein sehr kleiner Theil der Säure erleidet, beim Erhitzen mit Wasser in weit größerem Maße eintritt.

Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf die Bromhydratropasäure. Amidohydratropasäure. — Wird die Bromhydratropasäure bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirtem wässerigem Ammoniak übergossen, so löst sie sich darin leicht unter Freiwerden von Wärme auf. Dabei scheidet sich kein ölförmiger Körper ab, die Lösung wird vollkommen wasserhell. Unmittelbar nach der Lösung läßt sich durch Salzsäure noch unveränderte gebromte Säure ausfällen, aber nach kurzem Stehen nicht mehr und wenn jetzt die Flüssigkeit neben Schwefelsäure gesetzt wird, so scheidet sich, noch bevor die alkalische Reaction ganz verschwunden ist, eine reichliche Menge kleiner weißer Krystalle ab, von denen man noch mehr erhält, wenn man die Lösung fast zur Trockne verdunsten läßt und dann etwas kaltes Wasser zufügt. Durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser kann die Verbindung sehr leicht gereinigt werden. Sie ist die der gebromten Säure entsprechende Amidosäure.

0,1842 Grm. gaben 14,5 CC. Stickgas bei 23° und 754 MM. Druck.

| Berechnet für | | Gefunden |
|--|------|----------|
| C ⁹ H ¹¹ NO ² | | |
| N | 8,48 | 8,78. |

Die Amidohydratropasäure krystallisirt aus heißem Wasser in prachtvoll glänzenden Blättern, die bei 169,5° schmelzen. In heißem Wasser ist sie sehr leicht, in kaltem schwer löslich.

Von verdünnter Salzsäure wird sie nicht wesentlich leichter als von Wasser gelöst.

Neben der Amidosäure entstehen bei der Reaction gleichzeitig gewisse Mengen von Atropasäure und von Atrolactinsäure. Das quantitative Verhältnifs, in welchem diese drei Säuren sich bilden, scheint sehr von den Versuchsbedingungen abzuhängen. Bei einem Versuch erhielten wir fast nur Amidosäure und sehr geringe Quantitäten der anderen Säuren, bei einem zweiten aber, der scheinbar unter genau denselben Verhältnissen ausgeführt wurde, hatte sich eine relativ viel kleinere Menge von Amidosäure, dagegen ziemlich viel Oxy-säure gebildet.

Die Amidohydratropasäure ist ganz verschieden von der in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Amidohydrozimmtsäure.

Vergleicht man diese Zersetzungen der Bromhydratropasäure mit denen, welche die isomere Bromhydrozimmtsäure unter den gleichen Versuchsbedingungen erleidet, so ist eine grofse Aehnlichkeit nicht zu verkennen. Im Allgemeinen ist die Bromhydratropasäure etwas beständiger, aber der wesentliche Unterschied in ihrem chemischen Verhalten ist der, dafs sie unter keinen Umständen die für die Bromhydrozimmtsäure so charakteristische Spaltung in Kohlensäure, Brommetall und einen Kohlenwasserstoff erleidet.

Dibromhydratropasäure, $C^9H^8Br^2O^2$. — Mit freiem Brom verbindet sich die Atropasäure bei gewöhnlicher Temperatur eben so leicht wie die Zimmtsäure. Wenn man eine Lösung der berechneten Menge (gleiche Molecüle) Brom in Schwefelkohlenstoff langsam zu einer abgekühlten Lösung von Atropasäure in demselben Lösungsmittel fliefsen läfst, so verschwindet beim Umschütteln anfangs die Farbe des Broms sofort, später bleibt eine röthliche Flüssigkeit, aus der sich je nach der Menge des angewandten Lösungsmittels entweder nach einiger

Zeit, oder erst beim freiwilligen Verdunsten feine weisse Nadeln absetzen. Bromwasserstoff tritt bei der Reaction nur in sehr geringen Spuren auf und die Umwandlung ist eine fast quantitative, nur aus den allerletzten Mutterlaugen erhält man keine Krystalle mehr, sondern ein zähes gelbes Harz. Aus 10 Grm. Atropasäure erhielten wir regelmässig 19 bis 20 Grm. des reinen Additionsproductes, während die theoretische Menge 20,8 Grm. beträgt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Ligroin ist die Verbindung leicht vollständig zu reinigen.

0,2354 Grm. gaben mit Natriumamalgam zersetzt 0,2854 AgBr.

| Berechnet für | | Gefunden |
|--|-------|----------|
| C ⁹ H ⁹ Br ² O ² | | |
| Br | 51,95 | 51,61. |

Die Dibromhydratropasäure ist in siedendem Schwefelkohlenstoff leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in langen seidenglänzenden Nadeln. Aus heissem Chloroform, worin sie leicht löslich ist, erhält man sie in kleinen, zu Drusen vereinigten Spießsen. In Ligroin ist sie schwerer löslich als in Chloroform. Sie schmilzt bei 115 bis 116° und zersetzt sich bei ungefähr 140° unter Gasentwicklung.

Verhalten der Dibromhydratropasäure beim Kochen mit Wasser. — 15 Grm. der gebromten Säure wurden mit 600 Grm. Wasser eine Viertelstunde am Rückflusskühler im Sieden gehalten. Es entwich viel Kohlensäure und bei nachheriger Destillation ging mit den Wasserdämpfen ein specifisch schwereres, nicht saures Oel über. Dieses wurde gesammelt, mit etwas kohlensaurem Natrium und darauf mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und destillirt. Es siedete fast ganz constant bei 202° (Quecksilber ganz im Dampf). Das Destillat erstarrte beim Abkühlen leicht zu einer völlig festen Krystallmasse, die zwischen + 16,5° und 18° wieder schmolz. Die Verbindung war bromfrei.

0,2285 Grm. gaben 0,67 CO² und 0,147 H²O.

| | Berechnet für C ⁸ H ⁸ O | Gefunden |
|---|--|----------|
| C | 80,00 | 79,97 |
| H | 6,67 | 7,14. |

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel C⁸H⁸O d. i. die Zusammensetzung des Acetophenons C⁶H⁵-CO-CH³ und mit diesem stimmen auch die beobachteten Eigenschaften ziemlich gut überein. Das Acetophenon schmilzt nach Friedel *) bei + 14° und siedet bei 198°, nach einer neueren Angabe von Popoff **) bei 199 bis 200°.

Um die Identität unserer Verbindung mit dem Acetophenon unzweifelhaft festzustellen, haben wir Brom darauf einwirken lassen. Nach Hunnius ***) giebt das Acetophenon, wenn es in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom behandelt wird, ein gut krystallisirendes, bei 36° schmelzendes Dibromacetophenon C⁶H⁵-CO-CHBr². Wir erhielten, als wir die obige Verbindung in Schwefelkohlenstoff gelöst mit Brom versetzten und das Lösungsmittel freiwillig verdunsten ließen, einen flüssigen Rückstand, der beim Abkühlen leicht erstarrte und nach dem Abpressen aus Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Ligroin in dicken, gut ausgebildeten rhombischen Tafeln krystallisirte. Diese schmolzen zwischen 36 und 37° und ihre Analyse ergab einen der Formel des Dibromacetophenons entsprechenden Bromgehalt.

0,2027 Grm. gaben 0,2729 AgBr.

| | Berechnet für C ⁶ H ⁴ Br ² O | Gefunden |
|----|--|----------|
| Br | 57,55 | 57,28. |

Zum Ueberflufs haben wir das Dibromacetophenon auch

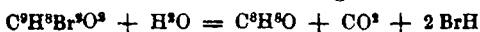
*) Compt. rend. 55, 1013.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 720.

***) Daselbst 10, 2010.

noch aus käuflichem Acetophenon dargestellt. Unsere Verbindung war durchaus identisch damit.

Die Dibromhydratropasäure zersetzt sich demnach beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung :



und diese Reaction ist unter den angegebenen Versuchsbedingungen die bei weitem vorherrschende, wenn nicht die einzige. Es bilden sich nur äußerst geringe Mengen von Nebenproducten, wenigstens entzieht Aether der Flüssigkeit, von welcher das Acetophenon abdestillirt ist, nur eine sehr geringe Menge von organischer Substanz. Wenn man dagegen die Dibromhydratropasäure mit weniger Wasser in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit im siedenden Wasserbade erhitzt, so entsteht neben Acetophenon, welches auch unter diesen Verhältnissen das Hauptproduct der Reaction ist, eine kleine Menge einer krystallisirenden Säure, die sich bei näherer Untersuchung als *Monobromatropasäure* erwies. Um sie zu gewinnen, wird das Acetophenon aus der sauren oder vorher mit kohlensaurem Natrium neutralisirten Flüssigkeit mit Wasserdämpfen abdestillirt und dann die rückständige, eventuell angesäuerte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt eine halbflüssige Masse, die allmähig erstarrt und nach dem Abpressen durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt werden kann.

0,2069 Grm. gaben 0,3618 CO^2 und 0,0578 H^2O .

0,1644 Grm. gaben 0,1366 AgBr .

| | Berechnet für $\text{C}^9\text{H}^7\text{Br}^2\text{O}^2$ | Gefunden |
|----|--|----------|
| C | 47,58 | 47,69 |
| H | 3,08 | 3,10 |
| Br | 35,24 | 35,36. |

Die *Monobromatropasäure* ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem leichter löslich. Aus der heiß gesättigten Lösung krystallisirt sie beim Erkalten in feinen Nadeln. Aus

Chloroform oder Ligroin, worin sie besonders in der Wärme leicht löslich ist, scheidet sie sich in gut ausgebildeten kleinen Krystallen ab. Sie schmilzt ohne Zersetzung bei 130° und wird weder in wässriger noch in alkalischer Lösung durch Kochen zersetzt.

Dafs diese Säure wirklich Monobromatropasäure ist, folgt auch aus ihrem Verhalten zu Brom. Sie verbindet sich damit leicht und ohne Entwicklung von Bromwasserstoff, wenn man zu ihrer Lösung in Schwefelkohlenstoff die berechnete Menge von Brom, gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, hinzusetzt und es entsteht eine neue Säure, die in Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht, in Ligroin schwerer löslich ist, daraus in kleinen glänzenden Nadeln oder Spiefen krystallisirt und bei 150° schmilzt. Diese Säure ist *Tribromhydratropasäure* $C^9H^7Br^3O^2 = C^6H^5-C^2HBr^3-CO-OH$.

0,3448 Grm. gaben 0,5035 AgBr.

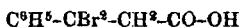
| | Berechnet für $C^9H^7Br^3O^2$ | Gefunden |
|----|----------------------------------|----------|
| Br | 62,02 | 62,14. |

Dieselbe Zersetzung wie beim Kochen mit Wasser erleidet die Dibromhydratropasäure in alkalischer Lösung schon in der Kälte. Uebergießt man sie mit einer verdünnten Lösung von kohlen-saurem Natrium, so löst sie sich anfangs vollständig klar auf, aber nach kurzem Stehen beginnt die Flüssigkeit sich milchig zu trüben und den Geruch des Acetophenons anzunehmen. Die Reaction braucht unter diesen Verhältnissen aber zu ihrer Beendigung ziemlich lange Zeit, die Trübung nimmt nur langsam zu und wenn man nach mehrtägigem Stehen die Flüssigkeit ganz klar filtrirt, wird sie nach kurzem Stehen doch wieder milchig. Rasch findet die Zersetzung bei gelindem Erwärmen statt. Wir haben uns durch eine Siedepunktsbestimmung und durch die Darstellung von Dibromacetophenon davon überzeugt, dafs das auf diese Weise ge-

bildete Oel reines Acetophenon ist. Nebenproducte treten bei der Reaction in nennenswerther Menge nicht auf.

Die Dibromhydratropasäure verhält sich also der Dibromhydrozimmtsäure in so fern gleich, als sie unter denselben Versuchsbedingungen mit der gleichen Leichtigkeit zersetzt wird und bei diesen Zersetzungen in gewisser Hinsicht die gleichen Erscheinungen stattfinden. In beiden Fällen spaltet sich Kohlensäure ab und es scheidet sich ein indifferentes Oel ab, aber merkwürdigerweise ist dieses Oel in dem einen Falle Monobromstyrol, in dem andern aber reines Acetophenon.

Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf die Atropa- und Dibromhydratropasäure. — Die so leicht erfolgende glatte Bildung von Acetophenon aus der Dibromhydratropasäure führte uns auf den nahe liegenden Gedanken, dafs die beiden Bromatome mit einem Kohlenstoffatom verbunden und die Säure nach der Formel :



constituirt sein könnte. Die Atropasäure wäre dann die wirklich ungesättigte Säure $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C-CH}^2\text{-CO-OH}$. Eine solche

Säure mußte mit Wasserstoff dieselbe Phenylpropionsäure wie die Zimmtsäure geben. Dagegen sprechen nun freilich die Beobachtungen von Kraut, nach welchen die Atropasäure sich mit Wasserstoff zu einer flüssigen, nicht krystallisirbaren Säure verbindet. Da aber Kraut, der augenscheinlich nur eine kleine Menge von dieser Säure unter Händen gehabt hat, in seiner sehr kurzen Mittheilung nur diesen einen Unterschied angiebt und wir aus eigener Erfahrung wissen, dafs das Erstarren der Phenylpropionsäure durch geringe Verunreinigungen sehr erschwert wird, schien es uns nicht überflüssig, den Versuch zu wiederholen. Dabei hat sich die Richtigkeit von Kraut's Beobachtungen ergeben. Die Atropasäure verbindet sich sehr leicht mit Wasserstoff, wenn man sie mit Wasser

übergießt und Natriumamalgam in kleinen Portionen hinzusetzt. Beim nachherigen Ansäuern und Abdestilliren geht mit den Wasserdämpfen eine Säure in farblosen Oeltropfen über. Wir haben dieselbe zunächst in ihr gut krystallisirendes Calciumsalz verwandelt, dieses mit Salzsäure wieder zersetzt und die abgeschiedene Säure durch Destillation vollständig gereinigt. Sie siedet vollständig constant und ganz ohne Zersetzung bei 264 bis 265° (Quecksilber nicht ganz im Dampf), bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, welches fast die Consistenz des Glycerins hat und beim Abkühlen auf — 20° noch viel zähflüssiger wird, aber nicht erstarrt. Als eine Probe mit einem Krystall von reiner Phenylpropionsäure zusammengebracht wurde, löste sich dieser darin auf. Die Säure ist schwerer als Wasser und nur wenig löslich darin. Mit den Wasserdämpfen ist sie leichter flüchtig, als die Atropasäure.

Hydratropasäures Calcium. — Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Wird die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, bis eben eine Abscheidung beginnt, so krystallisirt es beim Erkalten in der Regel in weissen undurchsichtigen breiten Nadeln, die oft sich zu grossen Drusen vereinigen. Diese enthalten 2 Mol. Krystallwasser. Läßt man aber die verdünnte Lösung freiwillig an der Luft verdampfen, so erhält man ganz anders aussehende lange glänzende und völlig durchsichtige Nadeln, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,2409 Grm. des ersteren Salzes verloren bei 130° 0,0234 Wasser und gaben 0,087 SO⁴Ca.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| 2 (C ⁹ H ⁹ O ²) | 79,68 | — |
| Ca | 10,69 | 10,62 |
| 2 H ² O | 9,63 | 9,71 |
| | <hr/> | |
| | 100,00. | |

0,1152 Grm. der durchsichtigen Nadeln verloren bei 130° 0,0157 Wasser und gaben 0,04 SO⁴Ca,

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---------------|----------|
| 2 (C ⁹ H ⁹ O ⁹) | 76,02 | — |
| Ca | 10,20 | 10,21 |
| 3 H ² O | 13,78 | 13,65 |
| | <hr/> 100,00. | |

Es kann hiernach keinem Zweifel unterliegen, daß die Hydratropasäure verschieden von der Hydrozimmtsäure ist und daß der Atropasäure die obige Constitutionsformel nicht zukommt. Dadurch ist aber noch nicht bewiesen, daß auch das Bromadditionsproduct anders constituirt sein muß, als oben angenommen wurde; denn das vorher beschriebene Verhalten der Angelicasäure gegen Brom zeigt, daß diese Additionsproducte nicht in allen Fällen mehr in einfacher Beziehung zu der ursprünglichen Säure stehen. Wir haben deshalb auch die Dibromhydratropasäure mit Natriumamalgam behandelt und um die Bildung von Acetophenon zu verhindern die Flüssigkeit während des ganzen Verlaufs der Reaction kalt und möglichst neutral gehalten. Nachher wurde angesäuert und destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging eine Säure über, welche alle Eigenschaften der Hydratropasäure besaß. Wir haben sie rein dargestellt, ihren Siedepunkt bestimmt, sie in das Calciumsalz verwandelt; es fand vollständige Uebereinstimmung mit der aus Atropasäure bereiteten Säure statt. Die Quantität von Hydratropasäure, welche wir bei diesem Versuch erhielten, entsprach aber bei weitem nicht der theoretischen. Acetophenon oder ähnliche nicht saure, flüchtige Producte waren nicht oder höchstens spurenweise entstanden. Es mußte deshalb noch ein anderer nicht flüchtiger Körper in der Flüssigkeit enthalten sein, von welcher die Hydratropasäure mit den Wasserdämpfen abdestillirt war. Wir schüttelten diese wiederholt mit Aether aus und erhielten in der That eine reichliche Menge einer in Wasser leicht löslichen, gut krystallisirenden Säure, welche sich bei näherer

Untersuchung als identisch mit der oben beschriebenen Atrolactinsäure erwies. Sie krystallisirte wie diese, besaß den gleichen Schmelzpunkt und verlor auch bei 80 bis 85° $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

0,5095 Grm. der lufttrockenen Säure verloren 0,08 H²O = 5,88 pC. Wasser.

Die Formel C⁹H¹⁰O³ + $\frac{1}{2}$ H²O enthält 5,14 pC. H²O.

Aus 10 Grm. Dibromhydratropasäure erhielten wir 2 Grm. reine Atrolactinsäure. Danach haben sich 35 pC. der angewandten Säure nach der Gleichung :



zersetzt.

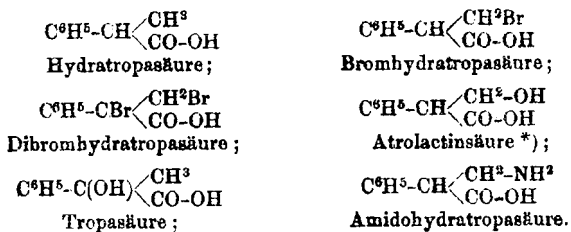
Die Bildung von Hydratropasäure macht es sehr unwahrscheinlich, daß der Dibromhydratropasäure die oben angenommene Formel zukomme.

Isatropasäure. — Die Eigenschaften der reinen Säure sind vorhin bereits angegeben. In ihrem chemischen Verhalten ist sie durchaus verschieden von der Atropasäure. Kraut hat schon beobachtet, daß ihr die Fähigkeit, sich mit Wasserstoff zu verbinden, abgeht. Damit im Einklang steht das negative Resultat, welches wir bei allen Versuchen, sie mit Bromwasserstoff oder Brom zu vereinigen, erhielten. Wir haben sie zuerst vier Tage lang mit der concentrirtesten Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen, dann bei einem zweiten Versuch sechs Stunden mit derselben Bromwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt und endlich bei einem dritten Versuch die Temperatur vier Stunden lang auf 140° gesteigert. In allen drei Fällen war die durch Glaswolle abfiltrirte und neben Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknete Masse bromfrei und besaß die Eigenschaften und sehr nahezu auch das Gewicht der angewandten Isatropasäure. Auch Brom wirkte auf die fein gepulverte und in Schwefelkohlenstoff suspendirte

Säure bei langem Stehen nicht ein; dagegen fand Einwirkung statt, als die Säure mit freiem Brom in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt wurde, aber beim nachherigen Oeffnen der Röhren entwichen Ströme von Bromwasserstoff. Das entstandene Product, eine zähe, allmählig erstarrende Masse, schied sich aus allen Lösungsmitteln nur als amorphes braungelbes Pulver ab. Es wurde nicht näher untersucht, weil die Bildung von Bromwasserstoff zeigte, dafs es kein Additionsproduct sein konnte.

Nach diesen Versuchen darf man wohl behaupten, dafs die Isatropasäure überhaupt unfähig ist, Additionsproducte zu bilden. Wir halten es nach allen ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften für sehr wahrscheinlich, dafs ihr Moleculargewicht ein gröfseres als das der Atropasäure ist und dafs sie aus dieser durch Polymerisirung entsteht. Vielleicht gelingt es uns in der Folge, dafür noch directe Beweise zu liefern.

Für die Atropasäure ergibt sich aus der Gesamtheit unserer Beobachtungen die Formel $C^6H^5-C \begin{matrix} \swarrow CH^2 \\ \searrow CO-OH \end{matrix}$. Den von uns untersuchten Derivaten derselben kommen mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit die folgenden Constitutionsformeln zu, auf deren Begründung wir noch in der gleich folgenden Mittheilung zurückkommen werden:



*) Unter der erst zu beweisenden, aber jedenfalls wahrscheinlichen Annahme, dafs sie von der Phenylmilchsäure verschieden ist.

4) Theoretische Betrachtungen über die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus den Additionsproducten der ungesättigten Säuren; von *Rud. Fittig*.

Von den vielen neuen Thatsachen, welche ich bei der Untersuchung der ungesättigten Säuren kennen gelernt habe, war für mich am überraschendsten die außerordentliche Leichtigkeit, mit welcher sich aus den Bromwasserstoffadditionsproducten unter Abspaltung von Kohlensäure ungesättigte Kohlenwasserstoffe bilden. Diese Zersetzung findet als Hauptreaction, ja meistens fast quantitativ beim Neutralisiren der Säuren mit kohlensaurem Natrium bei Gegenwart von viel Wasser, selbst bei 0°, statt, in sehr untergeordnetem Mafse, als Nebenreaction, tritt sie aber auch beim Kochen mit Wasser auf. Es ist das die gleiche Zersetzung, welche schon früher bei den Additionsproducten der zweibasischen ungesättigten Säuren beobachtet ist, die dadurch in einbasische Säuren übergehen; aber bei den einbasischen Säuren findet sie, wie es scheint, noch mit weit größerer Leichtigkeit statt. Wir haben sie zuerst genauer studirt bei den Derivaten der Zimmtsäure und schon in einer vorläufigen Mittheilung darauf aufmerksam gemacht, dafs sie eine ausgezeichnete Methode zur Darstellung von Styrol aus Zimmtsäure liefere. Perkin *) hat darauf sogleich diese Methode mit grossem Erfolg zur Darstellung der Homologen des Styrols aus den synthetisch dargestellten, mit der Zimmtsäure homologen Säuren und auch zur Darstellung des Anethols und analoger Körper benutzt. Die Reaction ist, wie man aus den vorstehenden Mittheilungen schon ersieht und wie ich demnächst noch weiter zeigen werde, keineswegs auf die aromatische Gruppe beschränkt, sie findet mit gleicher Leichtigkeit auch bei Säuren

*) J. chem. soc. 1877, 2, 660.

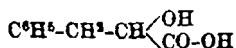
der Acrylsäurereihe statt, aber sie ist trotzdem keine allgemeine. Das Bromwasserstoffadditionsproduct der Atropasäure ist ja dadurch von dem der Zimmtsäure so sehr verschieden, daß es diese Spaltung durchaus nicht erleidet. Alle Beobachtungen, welche ich bis jetzt gesammelt habe und die ich zum Theil erst später mittheilen kann, weil die Versuche noch nicht ganz abgeschlossen sind, zeigen, daß eine bestimmte Stellung des Bromatoms zu der Gruppe CO-OH erforderlich ist, wenn diese Gruppe sich beim Neutralisiren der Säure von der Kette ablösen soll; sie machen es in sehr hohem Grade wahrscheinlich, daß das Bromatom und die Carboxylgruppe mit dem gleichen Kohlenstoffatom verbunden sein müssen. Die Additionsproducte von solchen ungesättigten Säuren, deren Constitution die Erfüllung dieser Bedingung unmöglich macht, erleiden keine derartige Spaltung. So geht z. B. die Aethylcrotonsäure glatt und nahezu quantitativ in Amylen über, während die isomere Hydrosorbinsäure, welche in normale Capronsäure umgewandelt werden kann und sehr wahrscheinlich nach der Formel :



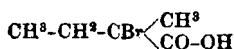
constituirt ist, unter den gleichen Versuchsbedingungen keine Spur von Kohlenwasserstoff giebt. In der Bromhydrozimmtsäure ist diese Bedingung erfüllt; denn diese Säure ist unzweifelhaft nach der Formel :



constituirt; sie läßt sich leicht in Phenylmilchsäure umwandeln und entsteht aus dieser durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure, die Phenylmilchsäure aber kann nach den Arbeiten von Swarts (Synthese der Zimmtsäure aus α -Bromstyrol) und Glaser nur nach der Formel :



constituirt sein. Der Bromhydrotiglinsäure kommt augenscheinlich die Formel :

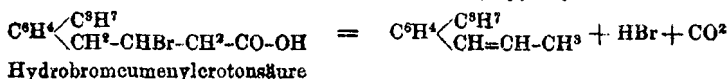
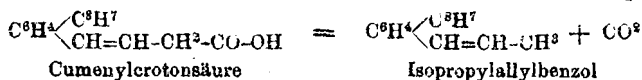


zu (siehe S. 129) und für die Bromhydratropasäure ist von den beiden möglichen Formeln :

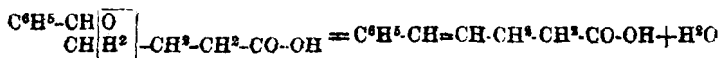
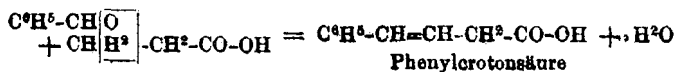


die erstere die wahrscheinlichere, weil bei Annahme der zweiten Formel durchaus kein Grund einzusehen ist, weshalb ihr chemisches Verhalten so ganz verschieden von dem der völlig analog constituirten Bromhydroglingssäure ist.

Gegen diese Annahme sprechen scheinbar die bereits erwähnten Versuche von Perkin. Nach seinen Gleichungen :



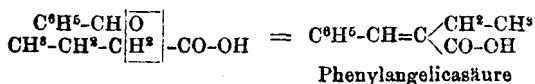
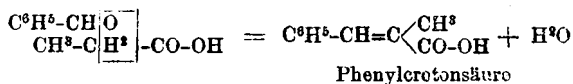
sollen auch dann Kohlenwasserstoffe gebildet werden, wenn die von mir für nothwendig erachtete Bedingung nicht erfüllt sein kann; allein die Formeln, welche von Perkin für die von ihm entdeckten Homologen der Zimmtsäure aufgestellt worden, sind durchaus hypothetisch und ergeben sich, wie Perkin übrigens selbst bemerkt, keineswegs mit Nothwendigkeit aus der synthetischen Bildung. Perkin nimmt an, daß beim Zusammentritt von Propionsäure und Buttersäure mit den aromatischen Aldehyden die Bindung den Gleichungen *) :



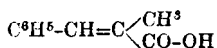
entsprechend stattfindende; allein das ist nur eine Annahme und man sieht nicht ein, weshalb gerade das erste Kohlenstoffatom

*) Der Einfachheit wegen setze ich statt der Anhydride die Säuren.

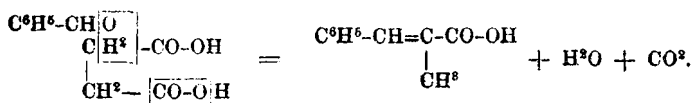
der Fettsäuregruppe den Wasserstoff zur Wasserbildung hergeben soll. Die Annahme, daß die Reaction nach den Gleichungen :



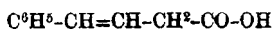
verlaufe, hat gewiß vollkommen die gleiche Berechtigung, ja Perkin hat eine Beobachtung mitgetheilt, welche, wie ich glaube, es sehr wahrscheinlich macht, daß die Reaction in der letzteren Weise stattfindet und das mit der Carboxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom den Wasserstoff zur Wasserbildung hergibt. Durch Einwirkung von Bittermandelöl auf Bernsteinsäureanhydrid und bernsteinsaures Natrium erhielt Perkin unter Abspaltung von Kohlensäure eine Phenylcrotonsäure, welche von der aus Bittermandelöl und Buttersäure dargestellten verschieden war, der er deshalb den Namen Isophenylcrotonsäure gab und für die er die Formel :



annimmt. Perkin glaubt also, daß die Reaction so verlaufe :



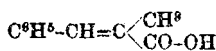
Ich muß gestehen, daß ich keinen Grund einsehe, weshalb sich gerade von *dem* Kohlenstoffatom der Bernsteinsäure, welches an der Reaction gar nicht theilnimmt, Kohlensäure abspalten soll; mir will es viel wahrscheinlicher vorkommen, daß das bei der Reaction betheiligte Kohlenstoffatom, welches in die aromatische Gruppe eintritt, zugleich mit seinem Wasserstoff auch die Kohlensäure verliert. Dann kommt der Isophenylcrotonsäure die Formel :



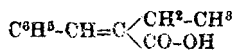
zu und die davon verschiedene, aus Bittermandelöl und Buttersäureanhydrid entstehende Phenylcrotonsäure könnte nur nach der Formel :



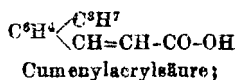
zusammengesetzt sein. Ich zweifle nicht, daß bei einer genaueren Untersuchung der Säuren von Perkin sich die Richtigkeit dieser Ansicht über den Verlauf der Reaction herausstellen wird. Den für die Kohlenwasserstoffbildung in Betracht kommenden Säuren würden dann die folgenden Constitutionsformeln zukommen :



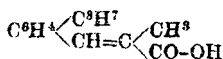
Phenylcrotonsäure ;



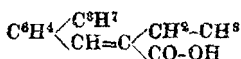
Phenylangelicasäure ;



Cumenylacrylsäure ;



Cumenylcrotonsäure ;

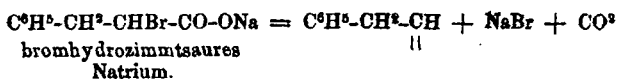
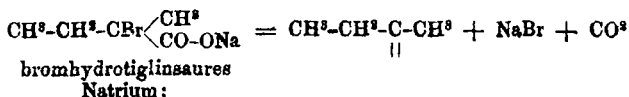


Cumenylangelicasäure

und alle würden der von mir für nothwendig gehaltenen Bedingung entsprechen.

Dafür, daß eine bestimmte Stellung des Bromatoms zu der Carboxylgruppe nothwendig ist, wenn die Reaction stattfinden soll, giebt uns übrigens auch das Verhalten der Additionsproducte der Atropasäure einen sehr instructiven Beleg. In der Monobromhydratropasäure hat das Bromatom nicht die geeignete Stellung. Bei der Anlagerung von Brom an die Atropasäure tritt nun unzweifelhaft das eine Bromatom an dieselbe Stelle, an welcher es in der einfach-gebromten Säure steht, das zweite aber tritt an das andere Kohlenstoffatom und muß sich jetzt in der für die Reaction geeigneten Stellung befinden. In der That spaltet sich von der Dibromhydratropasäure in alkalischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure ab.

Wie ich mir den Verlauf dieser merkwürdigen Reaction vorstelle, habe ich schon in der ersten Abhandlung *) gelegentlich und in einer vorläufigen Mittheilung **) ausgesprochen und ich bin in dieser Ansicht durch alle späteren Beobachtungen bestärkt worden. Die Thatsache, daß die Reaction bei niederer Temperatur nur eintritt, wenn der gebromten Säure Gelegenheit zur Salzbildung geboten wird, beweist, daß das in der Gruppe CO-OH eingetretene Metallatom für die Reaction von Bedeutung ist. Dann ist aber kaum eine andere Annahme möglich, als daß in Folge der Affinität des in der Nähe befindlichen Bromatoms zu dem Metallatom eine intramoleculare Zersetzung stattfindet, bei der zunächst Brommetall gebildet und dann durch die frei gewordene Valenz des einen Sauerstoffatoms das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe von der Kette abgelöst wird :



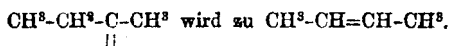
Die so gebildeten Kohlenwasserstoffe erscheinen als wirklich ungesättigte, aber es ist nicht gesagt, daß sie in diesem Zustande bleiben. Man weiß, daß bei den Versuchen, solche Kohlenwasserstoffe mit freien Valenzen zu isoliren, oft eigenthümliche Verschiebungen von Wasserstoffatomen innerhalb der Molecule stattfinden. Das Aethylenchlorür giebt bei der Wegnahme des Chlors Aethylen, das Trimethylenbromür bei der gleichen Reaction gewöhnliches Propylen.

Das Butylen, welches aus der Tiglinsäure wirklich erhalten wird, ist identisch mit dem aus secundärem Butyljodür

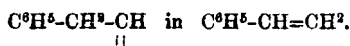
*) Diese Annalen 188, 80.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 10, 520.

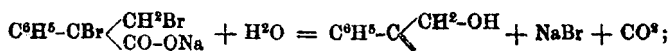
entstehenden *Pseudobutylen*, und wenn diesem die allgemein angenommene Constitution zukommt, so findet ein Platzwechsel des einen Wasserstoffatoms statt :



In gleicher Weise mag das als Aethylidenverbindung erscheinende Styrol sich in die beständigere Aethylenverbindung umwandeln :



Von diesem Gesichtspunkte aus wird auch die Bildung des Acetophenons aus der Dibromhydratropasäure leicht verständlich. Das eine der beiden Bromatome ist so gestellt, dafs es nicht directe Vereinigung mit dem in der Carboxylgruppe befindlichen Metallatom eingehen kann; aber man weifs aus den obigen Versuchen, dafs es mit aufserordentlicher Leichtigkeit sich gegen Hydroxyl austauscht, geht doch selbst beim Behandeln mit Natriumamalgam in der Kälte ein grofser Theil der zweifach-gebromten Säure in die Oxysäure über. Das andere Bromatom aber verbindet sich mit dem Metallatom und löst dadurch die Carboxylgruppe von der Kette ab. Man hat also :



aber der freie Valenzen enthaltende Körper geht sofort durch eine Verschiebung des Sauerstoffatoms in eine gesättigte Verbindung über. Das Molecul :



Die Ursache, weshalb die Dibromhydratropasäure bei den gleichen Reactionen ein ganz anderes Product als die isomere Dibromhydrozimmtsäure liefert, liegt also nur darin, dafs das eine von der Carboxylgruppe weiter entfernte Bromatom in der Dibromhydratropasäure sich ungleich leichter gegen Hydroxyl austauscht, als in der Dibromhydrozimmtsäure, und

auch das wird durch einen Blick auf die Formeln der beiden Säuren sofort verständlich.

Uebrigens glaube ich, dafs man doch zu weit geht, wenn man die Existenzfähigkeit von Kohlenwasserstoffen mit freien Valenzen a priori in Abrede stellt. Es giebt im chemischen Verhalten der bis jetzt bekannten ungesättigten Kohlenwasserstoffe so manche Verschiedenheiten (ich erinnere nur an die einigen zukommende, anderen vollständig abgehende Eigenschaft, sich freiwillig zu polymerisiren), für welche unsere augenblicklichen Constitutionsformeln uns keine Erklärung geben, und ich bin der Meinung, dafs man den Thatsachen Zwang anthut, wenn man sie so erklärt, wie es kürzlich Demole *) gethan hat, als er die höchst interessante Thatsache beobachtete, dafs das Di- und Tribromäthylen sich schon mit dem Sauerstoff der Luft zu Brom- und Dibromacetylbromür vereinigen. Ich würde aus dieser Beobachtung den Schlufs ziehen, dafs das Di- und Tribromäthylen Verbindungen mit freien Valenzen, also :



sind, deren Neigung in gesättigte Verbindungen überzugehen, so grofs ist, dafs selbst das Sauerstoffmolecul aus einander gerissen wird und ich würde eine Bestätigung dieser Annahme in der aufserordentlichen Unbeständigkeit dieser Bromverbindungen und der grofsen Tendenz, sich zu polymerisiren, sehen. Die Erklärung, zu welcher Demole anfänglich seine Zuflucht nahm, dafs der Sauerstoff ein Wasserstoffatom von einem Kohlenstoffatom loslösen und verdrängen soll, ohne sich mit diesem zu vereinigen, steht im Widerspruch mit Allem, was

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 315, 1302 und 1307.

wir über die Affinität des Sauerstoffs zum Wasserstoff wissen, eben so wenig aber kann ich mich mit der späteren Erklärung

befreunden, dafs die Verbindung $\begin{array}{c} \text{CHBr} \\ || \\ \text{C} \\ || \\ \text{CHBr} \end{array}$ zuerst sich in Brom-

wasserstoff und einen unbeständigen sogenannten Uebergangs-

körper $\begin{array}{c} \text{CHBr} \\ || \\ \text{C} = \end{array}$ spalten und letzterer sich dann sofort wieder

mit Bromwasserstoff und Sauerstoff vereinigen soll. Wenn zur Erklärung des Processes doch die Annahme eines Körpers mit freien Valenzen erforderlich ist, so scheint es mir weit natürlicher zu sein, diese freien Valenzen schon in den ursprünglichen Verbindungen anzunehmen.

Die Thatzache, dafs auch beim Kochen der gebromten Säuren mit Wasser ein gröfserer oder kleinerer Theil die gleiche Zersetzung unter Abspaltung von Kohlensäure erleidet, dürfte wohl in derselben Weise durch eine Vereinigung des Bromatoms mit dem Wasserstoffatom der Carboxylgruppe zu erklären sein; aber man sieht, dafs in diesem Falle keine solche Veranlassung dazu vorhanden ist, dafs die Reaction hauptsächlich so verlaufe, denn der Wasserstoff kann auch dem anderen benachbarten Kohlenstoffatom entzogen und so die ursprüngliche Säure regenerirt werden, wie es thatsächlich immer der Fall ist.

Gegen diese Auffassung des chemischen Vorgangs hat sich Perkin *) ausgesprochen, er meint, dafs die Salzbildung etwas Nebensächliches sei und das Bromatom überhaupt nicht in die Carboxylgruppe hineingreife; es sei eben die Tendenz dieser gebromten Säuren, Bromwasserstoff abzugeben und dabei

*) a. a. O.

anstatt die ursprüngliche Säure zu regeneriren, in Kohlenwasserstoff und Kohlensäure zu zerfallen. Die Annahme einer solchen Tendenz ist nun freilich keine Erklärung; aber selbst zugegeben, daß eine solche Tendenz vorhanden sei, warum findet dann nicht immer, wenn sich die Bromwasserstoffsäure abspaltet, dieser Zerfall in Kohlenwasserstoff und Kohlensäure statt? warum bildet sich beim Kochen mit Wasser, wobei sich doch so leicht alles Brom als Bromwasserstoff abspaltet, nur eine relativ so geringe Menge von Kohlenwasserstoff? warum spaltet sich die Bromhydrozimmtsäure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Zimmtsäure und Bromwasserstoff, ohne daß Styrol entsteht? Man wird doch gewiß zugeben, daß die höhere Temperatur zur Spaltung in Kohlenwasserstoff und Kohlensäure günstiger ist, als die Temperatur von 0°, bei welcher sie auf Zusatz von kohlensaurem Natrium sofort eintritt.

Perkin unterstützt seine Annahme, daß die Salzbildung bei der Reaction nicht in Betracht komme, durch Beweise, die mir sehr wenig stichhaltig zu sein scheinen. „Ich habe gefunden“, sagt er, „daß es nicht nöthig ist, die gebromten Säuren mit kohlensaurem Natrium oder anderen alkalischen Körpern zu behandeln, welche sie in Salze verwandeln würden. Eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silber erfüllt den Zweck, es werden Bromsilber, Kohlensäure und der Kohlenwasserstoff gebildet. Auch essigsäures Natrium bei Gegenwart von viel überschüssiger Essigsäure kann angewandt werden; wird das Gemisch erwärmt, so entwickelt es reichlich Kohlensäure und der Kohlenwasserstoff sammelt sich bald als Oeischicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit an. Dieser Proceß scheint eine eben so große Ausbeute zu geben, wie wenn kohlensaures Natrium angewandt wird. Auch andere Salze können benutzt werden und es scheint in der That jeder Körper geeignet, der Affinität zur Bromwasserstoffsäure

besitzt.“ Ich glaube, Perkin übersieht dabei, daß diese gebromten Säuren außerordentlich starke Säuren sind und daß es für den chemischen Vorgang nicht darauf ankommt, daß die ganze Menge der gebromten Säure mit einem Male in Salz verwandelt wird. Nach den Untersuchungen von Pfaundler, Berthelot und Anderen darf es wohl als festgestellt angesehen werden, daß selbst eine schwächere Säure in Lösungen eine stärkere Säure theilweise aus ihren Salzen freimacht, daß sich in solchen gemischten Lösungen ein Gleichgewichtszustand herstellt, bei dem die vorhandene Base auf mehrere Säuren vertheilt ist. Das genügt hier aber vollständig. Wenn durch die Salze, welche Perkin hinzusetzt, nur ein kleiner Theil der Säure in Salz verwandelt wird, so zersetzt sich dieser in der oben angegebenen Weise. Der dadurch gestörte Gleichgewichtszustand stellt sich wieder her, indem von Neuem wieder ein Theil der gebromten Säure in Salz verwandelt wird und so geht der Proceß weiter. Die Körper, welche Perkin zusetzt, haben nicht, wie er meint, Verwandtschaft zur Bromwasserstoffsäure, sondern sie bewirken die für die Spaltung bei niederer Temperatur nothwendige Salzbildung.

Straßburg, September 1878.