

250 ccm verdünnter Schwefelsäure oxydirt. Nach 2 Tagen wurde mit schwefliger Säure entfärbt. Die im Wasser unlöslichen Substanzen bestanden aus: 30 g Trisulfon, $C_6H_{12}S_3O_6$, 45 g Disulfonsulfid, $C_6H_{12}S_3O_4$, und 2.5 g unverändertem β -Trithioaldehyd vom Schmp. 125° .

80 g α -Trithioacetaldehyd (Schmp. 102°) erforderten bei sonst ganz gleicher Behandlung $4\frac{1}{4}$ L Permanganatlösung von 5 pCt. Die Oxydation schien hier etwas langsamer fortzuschreiten als im ersten Falle; es wurde deshalb erst nach 3 Tagen entfärbt. Die Ausbeute betrug 38 g Trisulfon, 21 g Disulfonsulfid, und 8 g unveränderter α -Trithioacetaldehyd vom Schmp. 102° wurden wieder gewonnen. Bei dem zweiten Versuche blieb, obschon die Einwirkung der Permanganatlösung länger als im ersten Falle dauerte, doch mehr Trithioaldehyd unoxydirt als dort. Die Ursache dieser scheinbaren Verschiedenheit liegt lediglich in dem Umstande, dass der α -Trithioacetaldehyd aus derben compacten Krystallen besteht, während die β -Modification besonders beim raschen Abkühlen der Lösungen äusserst feine Krystallnadeln bildet, welche dem Angriffe des Oxydationsmittels eine ungleiche grössere Oberfläche darbieten, als es bei den Krystallen des α -Trithioaldehyds der Fall ist.

Freiburg i. B., 8. August 1893.

398. Rudolph Fittig: Ueber die Constitution der ungesättigten Säuren, welche durch Kochen mit Natronlauge aus den $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren entstehen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 9. August.)

In meiner letzten Mittheilung¹⁾ habe ich die Gründe dargelegt, welche es ausserordentlich wahrscheinlich machen, dass die $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren beim Kochen mit Natronlauge eine directe oder indirecte Verschiebung der doppelten Bindung nach der Gruppe $CO.OH$ hin erleiden, dass die neu erhaltenen Säuren keine sogenannte geometrische Isomere der $\beta\gamma$ -Säuren, sondern $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren sind. Ich habe seitdem nach neuen Beweisen dafür gesucht und zu dem Zwecke, wie ich bereits erwähnt habe, die Säure, welche aus der $\beta\gamma$ -Pentensäure (Aethylidenpropionsäure) durch Kochen mit Natronlauge entsteht, mit der von Komnenos aus Malonsäure und Propionaldehyd dargestellten und später wiederholt untersuchten $\alpha\beta$ -Pentensäure (Propylidenessigsäure) verglichen. Diese Versuche, welche ich in Gemeinschaft mit den Herren Spenzer und Mackenzie ausführte, haben nun die Identität dieser zwei Säuren mit zweifelloser

¹⁾ Diese Berichte 26, 40.

Gewissheit ergeben. Die Propyldenessigsäure ist für sich und in ihren Additionsproducten so ausserordentlich gut charakterisirt, dass der Vergleich leichter war, als wir vorher erwarteten.

Weder Komnenos, noch irgend einer der Chemiker, die sich bisher mit der Propyldenessigsäure beschäftigt haben, auch der letzte Bearbeiter Viefhaus¹⁾ nicht ausgenommen, haben dieselbe in einem auch nur annähernd reinen Zustande unter Händen gehabt. Bei ihrer Darstellung aus Malonsäure und Propionaldehyd nach Komnenos bilden sich ausser anderen Säuren, stets ansehnliche Mengen von Aethylidenpropionsäure und nach unseren Erfahrungen ist es ganz unmöglich, diese beiden Säuren durch Destillation oder durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Salze von einander zu trennen. Das Baryumsalz der $\alpha\beta$ -Säure ist in Alkohol leicht, das der $\beta\gamma$ -Säure kaum löslich. Approximativ lassen sich deshalb die Salze so trennen und die $\beta\gamma$ -Säure kann aus dem ungelösten Salz rein erhalten werden, nicht aber die $\alpha\beta$ -Säure aus dem gelösten, denn wenn man den von Alkohol aufgenommenen und wieder zur vollständigen Trockne gebrachten Theil abermals mit absolutem Alkohol extrahirt, bleibt wieder ein Theil ungelöst zurück und wiederholt man dieses Verfahren, bis bei erneuter Behandlung sich Alles klar in Alkohol löst, so ist die aus dem Salze frei gemachte Säure immer noch mit einer ziemlichen Menge der $\beta\gamma$ -Säure verunreinigt. Sie siedet unregelmässig, wird beim Abkühlen nicht fest und giebt, wie auch die Versuche von Viefhaus gezeigt haben, beim Erwärmen mit Schwefelsäure noch Valerolacton. Erst die bei der Behandlung mit Schwefelsäure unangegriffen gebliebene Säure, welche bei erneuter Behandlung mit Schwefelsäure kein Lacton mehr giebt, ist die reine $\alpha\beta$ -Säure.

Diese krystallisirt beim Abkühlen leicht und vollständig in grossen Blättern oder Prismen und schmilzt erst zwischen $+8$ und 9° wieder. Sie ist sehr gut charakterisirt durch ihr Dibromid ($\alpha\beta$ -Dibromvaleriansäure), welches gut krystallisirt, in Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform sehr leicht löslich ist und bei $55-56^{\circ}$ schmilzt, und noch besser durch ihr Bromwasserstoffadditionsproduct (β -Bromvaleriansäure), welches sich beim Stehen der Säure mit rauchender Bromwasserstoffsäure freiwillig oder auf Zusatz von Eisstücken fest abscheidet und aus Ligroin, worin es viel schwerer löslich ist, als das Dibromid, in grossen wasserhellen prachtvoll ausgebildeten monoklinen Prismen von $59-60^{\circ}$ Schmelzpunkt krystallisirt.

Die von Herrn Spenser durch Kochen der $\beta\gamma$ -Pentensäure (Aethylidenpropionsäure, aus Methylparaconsäure bereitet), mit 10procentiger Natronlauge erhaltene Säure hat durchaus die gleichen Eigenschaften. Neben einander, an demselben Thermometer schmolzen

¹⁾ Diese Berichte 26, 915.

die beiden Säuren ganz gleichzeitig. Sie lieferte auch die gleichen Additionsproducte.

Die drei isomeren Pentensäuren, welche wir jetzt in ganz reinem Zustande mit einander vergleichen konnten, sind so verschieden von einander, dass eine Verwechslung nicht mehr möglich ist. Da wir unsere Beobachtungen bald ausführlich publiciren werden, beschränken wir uns hier auf die folgende Zusammenstellung:

	Siedep.	Diff.
$\alpha\beta$ -Pentensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ (Propyldenessigsäure)	201°	} 7°
$\beta\gamma$ -Pentensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ (Aethylidenpropionsäure)	194°	
$\gamma\delta$ -Pentensäure, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ (Allylessigsäure).	187°	} 7°

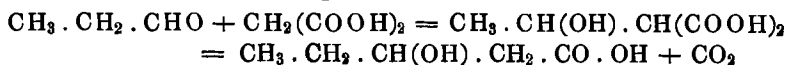
Die Siedepunkte sind mit demselben Thermometer in demselben Apparate bestimmt. Das Quecksilber befand sich fast ganz im Dampf.

Dibromide:

	Schmp.
$\alpha\beta$ -Dibromvaleriansäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$	56°
$\beta\gamma$ - „ „ „ $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$	65°
$\gamma\delta$ - „ „ „ $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$	58°

Die drei Dibromide sind auch krystallographisch untersucht. Sie sind im Aussehen, in ihren Krystallformen und in ihren Löslichkeitsverhältnissen, besonders in Lignoïn, so verschieden, dass eine Verwechslung fast unmöglich ist. Die $\alpha\beta$ -Dibromvaleriansäure ist in Lignoïn von gewöhnlicher Temperatur sehr leicht, die $\gamma\delta$ - sehr wenig löslich, während die $\beta\gamma$ -, welche daraus am schönsten krystallisirt, in ihrer Löslichkeit zwischen den beiden anderen Verbindungen steht.

Die regelmässige Bildung von ansehnlichen Mengen der $\beta\gamma$ -Pentensäure neben der $\alpha\beta$ -Säure aus Propionaldehyd und Malonsäure bei dem Verfahren von Komnenos, macht es wohl zweifellos, dass die Reaction nach der Gleichung



verläuft. Die β -Oxysäuren aber geben, wie alle unsere neueren Beobachtungen darthun, wenn sie Wasser abspalten — sowohl bei der trocknen Destillation, wie beim Kochen mit Natronlauge, regelmässig ein Gemenge von $\alpha\beta$ - und $\beta\gamma$ - ungesättigten Säuren.