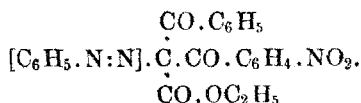


löst sich in ihnen dagegen beim Erwärmen unter Gelbfärbung und Zersetzung.

Die Analyse ergibt, dass bei der Kuppelung der Componenten keine von den Acylgruppen abgespalten worden ist, und mit ihr stimmt die Beobachtung überein, dass, wenn man den [Anilin-azo]-*p*-Nitrobenzoyl-benzoyl-essigester einige Zeit mit verdünntem Ammoniak digerirt und die entstandene Lösung dann ansäuert, man unter Abspaltung der Benzoylgruppe den früher besprochenen [Anilin-azo]-*p*-nitrobenzoylessigester erhält. Seine Zusammensetzung entspricht also dem Formelbild:



0.1611 g Sbst.: 0.3850 g CO₂, 0.0643 g H₂O. — 0.1126 g Sbst.: 9.4 ccm N (24°, 736 mm).

C₂₄N₁₉O₈N₃. Ber. C 64.9, H 4.3, N 9.4.

Gef. » 65.1, » 4.4, » 9.5.

141. Fr. Fichter und Ferdinand Sonneborn: Ueber Vinylessigsäure.

(Eingegangen am 25. Februar 1902.)

Vor einigen Jahren zeigten Fichter und Krafft¹⁾, dass bei der Destillation der β -Oxyglutarsäure im Vacuum neben Glutaconsäure in reichlicher Menge eine Säure C₄H₅O₂ entsteht, für welche auf Grund ihrer Untersuchungen nur die Formel der Vinylessigsäure in Betracht kommt. Dieselbe Säure wurde auch von Ssemenoff²⁾ und von J. Wislicenus³⁾ aus der β -Bromglutarsäure gewonnen.

Die auffallendste Eigenschaft der Vinylessigsäure von Fichter und Krafft war ihre grosse Aehnlichkeit mit der Isocrotonsäure: die Uebereinstimmung machte sich namentlich auch in dem Punkte geltend, dass in der (aus nicht ganz sorgfältig gereinigter β -Oxyglutarsäure dargestellten) Vinylessigsäure immer kleine Mengen von fester Crotonsäure nachgewiesen wurden. Nun hat aber J. Wislicenus⁴⁾ ein Verfahren beschrieben, um aus der gewöhnlichen, crotonsäure-

¹⁾ Verh. Schweiz. Naturf. Ges. Bern, 1898, 62; Arch. soc. phys. nat. Genève [4] 6, 402; Chem. Centralbl. 1898 II, 1011; diese Berichte 32, 2799 [1899].

²⁾ Chem. Centralbl. 1899, II, 28.

³⁾ Diese Berichte 32, 2047 [1899].

⁴⁾ Chem. Centralbl. 1897, II, 259.

haltigen Isocrotonsäure, zu vollkommen reiner Isocrotonsäure vom Schmp. $15.45-15.5^{\circ}$ zu gelangen. Diese Reinigungsmethode hat uns nun auch zu vollkommen reiner Vinylessigsäure geführt.

Das Verfahren von Wislicenus besteht darin, dass die rohe Isocrotonsäure, gelöst in 15 Theilen Alkohol, mit 10-procentiger alkoholischer Natronlauge neutralisirt wird. Dadurch scheidet sich eine erste, fast 50 pCt. betragende Fraction aus, welche aus dem Natriumsalz der festen Crotonsäure besteht: durch Eindampfen des Filtrats auf die Hälfte fällt eine zweite, durch Versetzen mit Aether eine dritte Fraction aus, welche aus den Salzen eines Säuregemisches oder einer Mischsäure bestehen, und in der Mutterlauge behält man schliesslich reines, isocrotonsäures Natrium.

Das Bild bei einer analogen Behandlung unserer rohen Vinylessigsäure war ein durchaus anderes. Die erste Fällung betrug etwa 70 pCt. und enthielt noch sehr viel der unter 12–14 mm Druck bei 71° siedenden Vinylessigsäure neben geringen Quantitäten fester Crotonsäure: die zweite, dritte und vierte Fraction enthielten nur reine Vinylessigsäure ohne die geringste Spur von fester Crotonsäure.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass das Natriumsalz der Vinylessigsäure in Alkohol viel schwerer löslich ist als dasjenige der Isocrotonsäure — vinylessigsäures Natrium bedarf rund 40 Theile Alkohol —, konnten wir unser Reinigungsverfahren dahin abändern, dass die rohe Vinylessigsäure in 20 Theilen Alkohol gelöst und dann mit 10-procentiger, alkoholischer Natronlauge neutralisirt wurde: so resultirte eine erste Fraction, die sämtliche feste Crotonsäure mit sich riss, während das in Lösung befindliche Natriumsalz nur reine Vinylessigsäure enthielt.

Die so dargestellte reine Vinylessigsäure ist nun sicher ein einheitlicher Körper, und entgegen unseren früheren Vermuthungen von der Isocrotonsäure verschieden.

Vinylessigsäure siedet unter 12–14 mm Druck bei 71° ; sie wurde, um jeder Umlagerung vorzubeugen, immer nur im Vacuum destillirt. Der Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck wurde zu 163° bestimmt.

Der Schmelzpunkt der Vinylessigsäure muss sehr niedrig liegen, da sie im Chlorcalcium-Eis-Gemisch flüssig bleibt. (Die geringste Spur beigemischter fester Crotonsäure giebt sich dabei durch Ausfrieren zu erkennen.) Die Vinylessigsäure verhält sich also in Beziehung auf Siedepunkt und Schmelzpunkt gegenüber der Crotonsäure und der Isocrotonsäure genau so wie andere β -ungesättigte Säuren gegenüber den isomeren $\alpha\beta$ -ungesättigten¹⁾.

¹⁾ Vergl. Fittig, Ann. d. Chem. 283, 55 [1894].

$C_4H_6O_2$. Ber. C 55.81, H 6.98.
Gef. » 55.78, » 7.18.

Von physikalischen Constanten wurden bestimmt: $d_{15^\circ/15^\circ} = 1.013$; Refraction $n_D = 1.42572$ bei 15° . Molekularrefraction berechnet für $C_4H_6O_2$ mit einer Doppelbindung 21.83, gefunden 21.73. Die refractometrischen Messungen wurden im physikalischen Institut der hiesigen Universität ausgeführt, und wir möchten Hrn. Professor Dr. Hagenbach-Bischoff und Hrn. Privatdocenten Dr. H. Veillon für ihre liebenswürdige Unterstützung bestens danken.

Das Aequivalentleitvermögen des vinylessigsäuren Natriums bei 25° beträgt bei $v = 32$ L 75.8, bei $v = 1024$ L 88.1, dasjenige der Vinylessigsäure bei $v = 32$ L 14.3, bei $v = 1024$ L 68.3 (ausgedrückt in reciproken Ohm). Die Dissociationsconstante erreicht den Werth $K = 0.0051$, ist also bedeutend höher als die der isomeren Crotonsäuren.

Den besten Beweis für die Reinheit und Einheitlichkeit unserer Vinylessigsäure bietet der Umstand, dass dieselbe nun Salze von einheitlichem Aussehen und von constantem Wassergehalt bildet, was mit der rohen Vinylessigsäure nicht der Fall war. Das von Fichter und Krafft beschriebene Calciumsalz und Baryumsalz sind aus der Litteratur zu streichen und durch folgende Beschreibungen zu ersetzen.

Vinylessigsäures Calcium: schöne, glänzende Nadeln, nicht verwitternd, hält eine Molekel Krystallwasser¹⁾. Das Material für die erste Analyse war aus heisser Lösung durch Abkühlen, das für die zweite Analyse aus kalter Lösung durch Verdunsten im Exsiccator krystallisirt:

$C_8H_{10}O_4Ca + H_2O$. Ber. H_2O 7.89. Gef. H_2O 7.78, 7.92.

$C_8H_{10}O_4Ca$. Ber. Ca 19.05. Gef. Ca 18.93, 18.87.

Vinylessigsäures Baryum: glänzende verwachsene Nadelchen, wasserfrei.

$C_8H_{10}O_4Ba$. Ber. Ba 44.62. Gef. Ba 44.36.

Vinylessigsäures Natrium wird aus einer concentrirten, alkoholischen Lösung von Vinylessigsäure beim Neutralisiren mit alkoholischer Natronlauge in glänzenden Flitterchen gefällt.

$C_4H_5O_2Na$. Ber. Na 21.12. Gef. Na 21.21.

Vinylessigsäure wird durch Mineralsäuren sehr leicht verändert. Beim Versuche, sie durch Kochen mit starker Schwefelsäure nach Fittig²⁾ in das isomere Butyrolacton umzuwandeln, lagerte sie sich quantitativ in feste Crotonsäure um: schon beim Kochen mit 5-procentiger, wässriger Schwefelsäure erfolgt diese Umlagerung nach wenigen Stunden. Auch der Versuch, Vinylessigsäure bei 0° mit Bromwasser-

¹⁾ In Uebereinstimmung mit Wislicenus, diese Berichte 32, 2048 [1899].

²⁾ Ann. d. Chem. 283, 51 [1894].

stoff in gesättigter Lösung zu verbinden, hatte nur den Erfolg einer Umlagerung in feste Crotonsäure.

Diese Beobachtungen erklären auch die Thatsache, dass die aus nicht ganz reiner β -Oxyglutarsäure dargestellte Vinylessigsäure immer etwas feste Crotonsäure enthält. Denn der β -Oxyglutarsäure haftet von ihrer Darstellung her leicht etwas Mineralsäure an, und geringe Mengen derselben bewirken eine Umlagerung der Vinylessigsäure sozusagen im Moment ihrer Bildung.

In der That gelingt es, aus der β -Oxyglutarsäure vollkommen reine Vinylessigsäure direct zu erhalten, wenn man die β -Oxyglutarsäure in reinem Zustand anwendet. Die Destillationsproducte werden mit Natriumcarbonatlösung alkalisirt und durch Extraction mit Aether von färbenden indifferenten Bestandtheilen befreit, dann angesäuert, wieder mit Aether extrahirt und das erhaltene Gemisch von Vinylessigsäure und Glutaconsäure ohne Zusatz von Mineralsäure durch Destillation mit Wasserdampf getrennt.

Der Nachweis der $\beta\gamma$ -Stellung der doppelten Bindung gelang bis zu einem gewissen Grad durch das Kochen der Säure mit Natronlauge. Fittig¹⁾ hat nämlich constatirt, dass $\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren durch das Kochen mit Natronlauge in $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren übergehen, wobei als Zwischenproducte β -Oxysäuren auftreten: andererseits beobachtete er, dass Angelicasäure beim Kochen mit Natronlauge sich in die stereoisomere Tiglinsäure umlagert, aber langsam und ohne die Bildung einer β -Oxysäure.

Nun giebt Vinylessigsäure beim Kochen mit Natronlauge feste Crotonsäure in geringer und β -Oxybuttersäure in überwiegender Menge; das genaue Mengenverhältniss konnte mangels einer quantitativen Trennungsmethode nicht festgestellt werden. Die Bildung der β -Oxybuttersäure beweist, dass wir es hier mit der Umlagerung einer $\beta\gamma$ - in die entsprechende $\alpha\beta$ -ungesättigte Säure, und nicht mit einer stereoisomeren Umlagerung zu thun haben.

Wir versuchten nun auch, entsprechend den Resultaten von Fittig und Spenzer an der β -Oxyvaleriansäure, aus der β -Oxybuttersäure durch Kochen mit Natronlauge wieder Vinylessigsäure zu erhalten: aber selbst nach Verarbeitung von 100 g β -Oxybuttersäure war die neben fester Crotonsäure erhaltene Menge der Vinylessigsäure so gering, dass uns der sichere Nachweis derselben nicht gelang, weil ja hier die vorzügliche Methode der Umwandlung in das Lacton versagt.

Der Beweis, dass in der Vinylessigsäure wirklich die $\beta\gamma$ -Butensäure vorliegt, wurde endlich erbracht durch die Addition von Brom, die, in Schwefelkohlenstofflösung bei 0° vorgenommen, zunächst zu

¹⁾ loc. cit. 58.

der $\beta\gamma$ -Dibrombuttersäure führte, die nach dem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff, in welchem sie sich leicht löst, den Schmp. 49—50° zeigte.

$C_4H_6O_2Br_2$. Ber. Br. 65.04. Gef. Br 65.11.

Beim Zusammenbringen von Krystallen der neuen $\beta\gamma$ -Dibrombuttersäure mit der $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure aus fester Crotonsäure erhält man ein Oel, indem der Schmelzpunkt des Gemisches unter Zimmertemperatur liegt.

Beim Kochen mit Wasser liefert die $\beta\gamma$ -Dibrombuttersäure zunächst unter Bromwasserstoffabspaltung ein β -gebromtes Lacton, das aber sofort in das β -Oxylacton übergeht, welches der alkalisch gemachten Lösung durch Aether entzogen wird: es liefert beim Kochen mit Barythydrat das Baryumsalz der $\beta\gamma$ -Dioxybuttersäure als amorphe, spröde, beim Zerreiben zerfallende Masse.

$C_8H_{14}O_8Ba$. Ber. Ba 36.53. Gef. Ba 36.49.

Dieses Baryumsalz muss identisch sein mit dem von Henriot¹⁾ beschriebenen, dagegen verschieden von dem Baryumsalz der Dioxybuttersäure aus Isocrotonsäure von Fittig und Kochs²⁾.

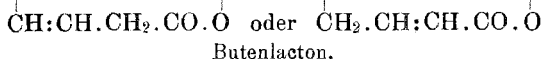
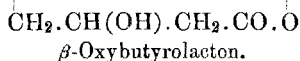
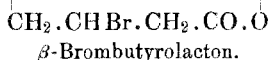
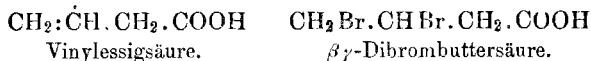
Wir versuchten, das direct gewonnene β -Oxylacton durch Destillation im Vacuum zu reinigen. Dabei zeigte sich deutlich eine Abspaltung von Wasser, und das überdestillirende, farblose Oel besass nun die Zusammensetzung eines ungesättigten Lactons (Butenlacton).

$C_4H_4O_2$. Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 57.68, 57.63, » 4.92, 4.95.

Es ist unmöglich, angesichts der Schwierigkeit der Beschaffung unseres Materials und der spärlichen Literaturangaben, zu entscheiden, ob unser ungesättigtes Lacton mit demjenigen von Hill und Cornelson³⁾ identisch ist oder nicht.

Hier mögen noch die Formeln der besprochenen Verbindungen übersichtlich zusammengestellt werden.



¹⁾ Ann. chim. phys. [5] 17, 104 [1879].

²⁾ Ann. d. Chem. 268, 17 [1892].

³⁾ Americ. chem. Journ. 16, 284 [1894].

Wenn es uns auch noch nicht gelungen ist, die Constitution dieser Lactone mit aller Schärfe zu ermitteln, so ist schon allein die That-
sache, dass überhaupt aus einer Dibrombuttersäure ein Lacton erhalten wird, genügend, um zu beweisen, dass diese Dibrombuttersäure ein Bromatom in der γ -Stellung enthalten hat, und damit, dass sie nur aus der $\beta\gamma$ -Butensäure oder Vinylessigsäure hat entstehen können. Wir glauben, hierdurch die Constitution der aus β -Oxyglutarsäure erhaltenen Säure als Vinylessigsäure endgültig nachgewiesen zu haben.

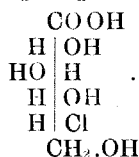
Basel, Februar 1902. Universitätslaboratorium.

142. Otto Rufr und Arthur Franz: Ueber eine Chlorgalactonsäure (Chlortetraoxycaprinsäure).

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität.]

(Eingegangen am 21. Februar 1902.)

Der Ersatz alkoholischer Hydroxylgruppen durch Halogen ist in der Zuckergruppe schon mehrfach versucht worden. So hat Bouchardat¹⁾ 1872 einige Chlorhydrine des Dulcits und Mannits, und E. Fischer²⁾ erst jüngst in seinem Vortrag vor der Gesellschaft eine Acetodibromglucose beschrieben. Aehnliche Versuche haben wir vor längerer Zeit mit den acetylierten Lactonen einiger einbasischer Säuren der Gruppe angestellt und sind dabei zu krystallisierten Derivaten einer Monochlorgalactonsäure gelangt:



Des leichteren Verständnisses halber geben wir für dieselbe obestehendes Formelbild, wobei wir jedoch bemerken, dass die Stellung des Chloratoms nicht als endgültig gelten kann, da uns weder Oxydations- noch Reductions-Versuche, noch das Studium der Einwirkung von Ammoniak auf unsere Verbindungen hierfür zuverlässige Anhaltspunkte gaben.

Wir isolierten die Säure in Form ihres schön krystallisirenden, dreifach acetylierten Lactons — also eines Monochlortriacetyl-galactonsäurelactons. Dasselbe giebt mit Anilin ein Anilid und lässt sich mit Ammoniak unter Abspaltung der Acetylgruppen in das Amid unserer Monochlorgalactonsäure verwandeln. Piperidin giebt

¹⁾ Bouchardat, Ann. de chim. et de phys. [4] 27, 178; [5] 6, 105.

²⁾ Diese Berichte 35, 833 [1902].