

B 13045

LC 2550

G. / d.

Verweilt statt  
Der Verfasser.

# Ueber die $\beta$ -Aldehydpropionsäure aus Aconsäure.

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

**philosophischen Fakultät der Albertus-Universität  
zu Königsberg i. Pr.**

vorgelegt und nebst den beigelegten Thesen

am

Sonnabend den 5. März 1904, mittags 12 Uhr

öffentlich verteidigt

von

**Erich Freiherr von Ungern-Sternberg.**

Opponenten:

Dr. phil. Meckbach.

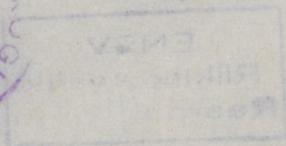
Land. chem. Koh.



Königsberg i. Pr.

Druck von Hugo Jaeger, Köttelstrasse 19.

1904.



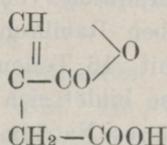
Einleitung

# Meiner Mutter.

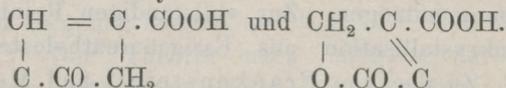
Meiner Mutter.

## Einleitung.

Die von Kékulé aus der Itabibrenzweinsäure dargestellte Akonsäure, der die empirische Formel  $C_5H_4O_4$  zukommt, ist vielen schon der Gegenstand ihrer Untersuchungen gewesen. Insofern komme ich hier auf die Akonsäure zu sprechen, als die von mir untersuchte Säure, aus der Akonsäure durch Kochen mit Wasser entsteht. Die Akonsäure ist eine einbasische Säure; von Meilly<sup>1)</sup> wurde ihr die Formel



auf Grund der nahen Beziehungen zur Itakonsäure etc. zuerteilt; nach späteren Arbeiten von Fittig über die Bildung innerer Anhydride stellte man die Formel



auf. Die nahen Beziehungen zur Oxyitakonsäure machen die erstere wahrscheinlicher, auch lassen sich alle beobachteten Zersetzungs Vorgänge durch die erstere erklären.

Durch konzentrierte Alkalien wird die Akonsäure in Ameisensäure und Bernsteinsäure gespalten unter Aufnahme von 2 Mol.  $H_2O$ ., ebenfalls durch überschüssige Alkalische Erden, wie Barythydrat. Die Zersetzung,

1) Annalen 171, 153 ff.

die die Akonsäure durch Kochen mit Wasser und durch verdünntes Barythydrat erleidet, führt zur  $\beta$  Aldehydpropionsäure und Kohlensäure, wie meine Versuche es bewiesen haben.

Diese Säure, die von Frankenstein<sup>1)</sup> zuerst aus der Akonsäure dargestellt worden ist, die er Oxycrotonsäure benannt hat, bildet den Gegenstand meiner Untersuchungen. Diese Arbeit habe ich die Ehre, der hohen philosophischen Fakultät als Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde vorzulegen.

### Darstellung der Säure $C_4H_6O_3$ .

Als Ausgangsmaterial stand mir Itakonsäure zur Verfügung. Durch Addition von zwei Atomen Brom entsteht aus derselben Itabibrenzweinsäure, wird die letztere vorsichtig mit 16 Teilen Soda auf 29 Teile Säure neutralisiert, so bildet sich unter Abspaltung von Bromnatrium, Akonsaures Natrium. Um aus dem Akonsauren Natrium die freie Akonsäure zu gewinnen, wird dasselbe mit ca. 25 prozentiger  $H_2SO_4$  zersetzt und darauf die entstehende freie Akonsäure durch Aether der Lösung entzogen. Zur vollständigen Reinigung ist eine Umkrystallisation aus Essigsäureäthylester angemessen. Zu den von Frankenstein<sup>1)</sup> und Metzinger<sup>2)</sup> vervollkommeneten Methoden der Darstellung der Itabibrenzweinsäure und der Akonsäure habe ich wenig hinzuzufügen. Erwähnen muss ich nur, dass bei der Gewinnung des Akonsauren Natrium, nach der Methode von Frankenstein, man eine grössere Ausbeute erhält,

---

<sup>1)</sup> Beiträge zur Kenntniss der Akonsäure und Itakonsäure. Inaugural-Dissertation. Königsberg 1899.

<sup>2)</sup> Studien über die Akonsäure. Inaugural-Dissertation. Königsberg 1901.

wie Metzing es bei seinen Versuchen nach der Methode von Frankenstein angibt, jedoch eine Ausbeute von 85%, wie Frankenstein es berichtet, nicht zu erreichen möglich war. Frankenstein löst die Itabrenzweinsäure in der gleichen Gewichtsmenge Wasser auf und fügt dann kalzinierte Soda im Verhältnis von 16 Teilen Soda zu 29 Teilen Säure allmählich hinzu, kocht darauf auf und lässt erkalten. Metzing dagegen vermeidet das Aufkochen der Lösung, und lässt die Reaktion in einer Reibschale vor sich gehen, indem er die Soda mit dem Pistill sorgfältig verteilt. Erst ungefähr nach einer halben Stunde tritt die Abspaltung von Bromnatrium ein. Die Metzing'sche Darstellung von Akonsaurem Natrium ist nach seinen und meinen Versuchen vorzuziehen. Sie ist bequemer und gewährt eine grössere Ausbeute.

Bei der Umkrystallisation der Akonsäure aus Essigsäureethylester wird die beinahe theoretische Ausbeute auf 85% herabgedrückt.

Aus der Akonsäure entsteht durch längeres Kochen mit Wasser, nach Frankenstein<sup>1)</sup>, eine Säure, die er als eine Oxyrotonsäure bezeichnet hat. Er gibt die Reaktion folgendermassen an:  $C_5H_4O_4 - CO_2 + H_2O = C_4H_6O_3$ . Der Theorie nach müssten nach dieser Gleichung 34,37%  $CO_2$  abgespalten werden, doch erreicht er nie in seinen Versuchen diese Zahl. Die fehlenden Prozente an  $CO_2$  schiebt er auf Versuchsfehler, dass nebenbei Oxyitakonsäure gebildet wird oder der Meilly'sche Zersetzungsvorgang der Akonsäure in Bernsteinsäure und Ameisensäure in geringen Spuren nebenbei verläuft. Um hierüber genau Aufschluss zu erhalten, wurde die  $CO_2$  bei mehreren Versuchen und unter geänderten Konzentrationsbedingungen quantitativ bestimmt.

<sup>1)</sup> Beiträge zur Kenntnis der Akonsäure und der Itakonsäure. Inaugural-Dissertation. Königsberg 1899, S. 35.

Da die Darstellungsmethode von Frankenstein eine sehr umständliche und wenig ergiebige ist, so mussten auch hier Abänderungen vorgenommen werden, besonders, da es sich durch meine Versuche erwiesen hat, dass die feste Säure durch Verunreinigung leicht in der öligen Form erhalten wird, so kam auch dieser Umstand in Betracht.

Die Akonsäure wurde in den ersten Versuchen mit derselben Menge Wasser zersetzt, wie Frankenstein es angibt:

Drei Gramm Akonsäure kochte ich mit der fünfzehnfachen Menge Wasser am Rückflusskühler und bestimmte die abgespaltene Menge  $\text{CO}_2$  quantitativ. Zwischen dem Kaliapparat und dem Kühler war ein Chlorcalciumrohr angebracht. Der Kaliapparat stand getrennt durch eine leere Flasche mit einer Saugpumpe in Verbindung. Während der Reaktion wurde die ganze Zeit kohlenstofffreie Luft durchgeleitet. Nur der erste Versuch bildete die ersten zwei Stunden hindurch eine Ausnahme, indem der Apparat luftdicht verschlossen war. Ratsam ist es, mit zwei Kaliapparaten zu arbeiten, die abwechselnd benutzt werden.

Berechnet aufs Gewicht der angewendeten Menge von Akonsäure spalteten sich:

	In 3 Stunden	0,7140 g $\text{CO}_2$	— 23,80 % ab
in weiteren	2 $\frac{1}{4}$ „	0,2080 „ „	— 30,73 % „
„	1 „	0,0448 „ „	— 32,23 % „
„	1 „	0,0150 „ „	— 32,73 % „

In 7 $\frac{1}{4}$  Stunden 0,9818 g  $\text{CO}_2$  — 32,73 %

Da ich bei diesem Versuche einen verhältnismässig grossen Kolben angewendet hatte, bei welchem sich oberhalb des Wasserspiegels infolgedessen 0,012 einer sowohl in Alkohol als in Aether unlöslichen Verunreinigung abgeschieden hatte, so erschien mir der Versuch nicht einwandfrei, besonders da ich eine

erheblich grössere Menge  $\text{CO}_2$  erhielt, ungefähr 7 % mehr als Frankenstein angibt. Aus diesen Gründen wurde der Versuch mit einem kleinen Kolben wiederholt.

In 3 Stunden	— 0,6475 g	$\text{CO}_2$	— 21,58 %	$\text{CO}_2$
„ 2	„	— 0,1865	„	— 27,80 % „
„ 1	„	— 0,048	„	— 29,40 % „
„ 1	„	— 0,033	„	— 30,50 % „
„ 1	„	— 0,030	„	— 31,50 % „
„ 1	„	— 0,025	„	— 32,33 % „
„ 1	„	— 0,014	„	— 32,80 % „

Auch bei diesem Versuche spaltete sich beinahe die theoretische Menge  $\text{CO}_2$  ab, berechnet auf ein Molekül Akonsäure ein Molekül  $\text{CO}_2$ . Bei beiden Versuchen schied sich bei längerem Stehen eine minimale Menge einer Substanz aus, die sich in Alkohol und Wasser, nicht aber im absoluten Aether löste.

Das Wasser entfernte ich vollständig bei 30—35° auf dem Wasserbade, während der ganzen Zeit strich ein Luftzug, verursacht durch einen Windflügel, welcher durch Elektrizität in Bewegung gesetzt wurde, hinüber. Hierauf nahm ich die stark gelb gefärbte Säure mit absolutem Aether auf; der Aether ward abgedunstet und die Säure nochmals zur Reinigung mit absolutem Aether gelöst.

Sowohl die beim ersten, als beim zweiten Versuche gewonnene Säure wies eine in absolutem Aether schwer lösliche Verunreinigung auf. Im ersteren Falle betrug sie 0,2 g im letzteren 0,16 g. Es zeigte sich jedenfalls, dass man bei dieser Verdünnung eine nicht ganz reine Säure enthielt.

Da Frankenstein bei der Einwirkung von verdünntem  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  auf Akonsäure zu destomehr Kohlen-säureabspaltung und zu weniger Nebenprodukten gelangte, je verdünnter er die Barytlösung anwandte, so schien

es ratsam, es auch mit einer grösseren Verdünnung mit Wasser zu versuchen.

Ich wandte zuerst die 60fache Menge an Wasser an. Auch hier wurde die  $\text{CO}_2$  quantitativ bestimmt.

In	3	Std.	—	0,5070 g $\text{CO}_2$	—	16,90 % $\text{CO}_2$
"	2	"	—	0,1960 " "	—	23,33 % "
"	1	"	—	0,0650 " "	—	25,60 % "
"	1	"	—	0,0452 " "	—	27,11 % "
"	1	"	—	0,0400 " "	—	28,44 % "
"	1 $\frac{1}{2}$	"	—	0,0378 " "	—	29,70 % "
"	1	"	—	0,0260 " "	—	30,57 % "
"	2	"	—	0,0425 " "	—	31,98 % "
"	1	"	—	0,0120 " "	—	32,38 % "
"	1	"	—	0,0100 " "	—	32,72 % "

In 14 $\frac{1}{2}$  Std. — 0,9815 g  $\text{CO}_2$  — 32,72 %  $\text{CO}_2$ .

Bei diesen Versuchen entstand eine bedeutend reinere Säure, bei der nur 0,035 g, also ein Prozent der angewendeten Substanz in absolutem Aether unlöslich war, während die Menge bei den früheren Versuchen 5 bis 7 % betrug.

Weil Frankenstein in seiner Dissertation angibt, dass man die Säure auf dem Wasserbade nicht eindämpfen kann, ohne dass sie Zersetzung erleidet und die Ausbeute herabgedrückt wird; da das Ausäthern aber aus stark verdünnter Lösung bei dieser Säure sehr umständlich und kaum ausführbar, auch das Abdunsten von viel Wasser bei niederer Temperatur sehr umständlich ist, so versuchte ich es noch mit einer anderen Konzentration. Auch bei diesem Versuche wurden 3 g und zwar mit der 30fachen Menge an Wasser zersetzt. Die gefundenen Zahlen bei der quantitativen Bestimmung der  $\text{CO}_2$  ergaben überall Werte, die in der Mitte zwischen den, bei den früher angewendeten Konzentrationen, gefundenen Zahlen lagen. In 12 Stunden spalteten sich 32,81 %  $\text{CO}_2$  ab.

Auch bei diesem Versuche gelangte man zu einer reineren Säure als bei den zwei ersten, jedoch war der im absoluten Aether unlösliche Teil grösser als bei der Verdünnung von 1 zu 60. Er betrug 0,068—2,3 %.

Das Resultat dieser Versuche ist folgendes:

„Mit einer grösseren Verdünnung gelangt man zu einer reineren Säure; die Kohlensäureabspaltung verlangsamt sich mit der Verdünnung, auch ist die, in dem ersten Zeitabschnitte, abgespaltene Menge erheblich grösser als in dem späteren; die Kohlensäureabspaltung erfolgt in beinahe theoretischer Menge, berechnet auf ein Molekül Akonsäure ein Molekül  $\text{CO}_2$ .“ Die fehlenden  $1\frac{1}{2}$  % liegen vielleicht in den Grenzen der Versuchsfehler, beim Wechseln der Kaliapparate etc., oder es kann auch der Meilly'sche Zersetzungs Vorgang in nur qualitativ bestimmbarer Menge nebenbei verlaufen. Eine Bildung von Oxyitaconsäure durch Kochen mit Wasser, wie Frankenstein es erwähnt, scheint ausgeschlossen, weil ich sonst weniger Kohlensäureabspaltung hätte erhalten müssen.

Um zu prüfen, ob sich beim Kochen mit Wasser vielleicht flüchtige Säuren gebildet hätten, wurden bei einem weiteren Versuche, bei dem die Concentration von 1 zu 60 gewählt war, über  $\frac{3}{4}$  der Flüssigkeit abdestilliert und analog wie Frankenstein es angibt, verfahren. Es zeigten sich auch hier nur qualitativ nachweisbare Spuren von Ameisensäure.

Gleichzeitig erwies sich durch diesen Versuch, dass die Säure ruhig das Abdestillieren  $\frac{3}{4}$  ihres Volumens an Wasser vertrug, auch hier entstanden nur 0.638 g — 1 % in absolutem Aether unlösliche Verunreinigungen.

Zu ermitteln blieb nur noch das Verhalten grösserer Mengen von Akonsäure gegen Wasser, ob die Kohlensäureabspaltung in ihrer Zeitdauer nur von der Concentration abhängt, oder länger dauere. Zwei Versuche:

beide in der Konzentration von 1 zu 30, ergaben bei Anwendung von 5 und 10 g, dass auch hier in  $2\frac{3}{4}$  Stunden prozentisch ebensoviel  $\text{CO}_2$  abgespalten wurde, wie bei Anwendung von nur 3 g. Ein weiterer Versuch erwies, dass das Einengen der Säure auf dem kochenden Wasserbade auch bei Anwesenheit von Luft ohne erhebliche Zersetzung gestattet wäre. Dreiviertel des Volumens des Wassers kann entfernt werden, ein vollständiges Abdampfen des Wassers führt zu Zersetzung.

Es empfiehlt sich darum, da das Abdampfen grösserer Wassermengen sehr umständlich ist; die Verunreinigungen, die beim Kochen mit der 30fachen Menge Wasser entstehen, nicht erheblich grösser sind als bei der Anwendung von der 60fachen Verdünnung, nur mit der 30fachen Wassermenge 12 Stunden lang am Rückflusskühler zu kochen,  $\frac{3}{4}$  des Volumens auf dem Wasserbade abzdampfen und das übrige Wasser bei niedriger Temperatur, circa 30—35°, zu entfernen. Darauf muss die Säure mit absolutem Aether aufgenommen, der Aether rasch abgedunstet werden, weil beim ersten Male leicht, wenn viel Aether angewendet wird, auch durch das mitaufgenommene Wasser, die im Wasser sehr leicht löslichen Verunreinigungen in den Aether gelangen. Darum wird die Säure nochmals in absolutem Aether gelöst, die Lösung mit wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und der Aether durch längeres Evacuieren im Vacuumexsiccator vollständig entfernt.

Auf diese Weise erhält man ein schwach gelb gefärbtes Oel. Auch der Versuch, den absoluten Aether durch allmähliches Verdampfen im Vacuumexsiccator zu entfernen, führte zu einem öligen Produkte. Aus der ätherischen Lösung wird die Säure durch Petroläther, wie schon Frankenstein erwähnt, gleichfalls ölig abgeschieden.

Im Exsiccator wird sie allmählich fest, und zwar

um so schneller je weniger sie gefärbt ist, je reiner sie also ist.

Zur Darstellung der festen Säure ist es darum besser, nur die Hälfte des Wassers auf dem kochenden Wasserbade, die andere Hälfte bis auf einen kleinen Rest bei 30—35° zu entfernen, da sonst eine gelbe Färbung kaum zu vermeiden.

Das vollständige Entfernen des Wassers ist nicht ratsam, weil die Verunreinigung dann in geringem Masse auch in den absoluten Aether übergeht, der Aether klärt sich schlecht und man gelangt darum zu einer stärker gefärbten Säure. Die stark konzentrierte wässrige Lösung der Säure muss mit absolutem Aether ausgeschüttelt werden, bis nur ein geringer Rest einer stark braun gefärbten wässrigen Lösung nachbleibt.

Auf diese Weise entsteht eine fast vollständig farblose Säure, die, wie schon gesagt, viel rascher fest wird. Das Festwerden der Säure wird durch Impfen mit schon gewonnenen Krystallen stark beschleunigt. Sowohl die Ausbeute der öligen, wie der festen ist eine gute.

Der Schmelzpunkt der auf diese Art ohne Umkrystallisation gewonnenen Säure lag zwischen 135—138°

Die feste Säure löst sich, wie schon Frankenstein erwähnt, viel schwerer in Aether und Wasser und scheidet sich daraus wieder in Krystallen aus.

Ihre Verbrennungen ergaben folgende Zahlen:

I.	II.	berechnet für $C_4H_6O_3$
48,00 % C.	47,70 % C.	47,06 % C.
6,27 % H.	6,05 % H.	5,88 % H.
45,73 % O.	46,15 % O.	47,06 % O.

Die Säure war infolgedessen nicht als vollständig rein zu betrachten.

Da sie sich aus Wasser umkrystallisieren lässt, aus dem sie sich in schönen Nadeln ausscheidet, so

wurde dieser Umstand benutzt. Ich erhielt hierauf ein wesentlich besseres Resultat bei zwei Verbrennungen.

I.	II.	berechnet für $C_4H_6O_3$
47,31 % C.	47,25 % C.	47,06 % C.
6,00 % H.	6,14 % H.	5,88 % H.
46,69 % O.	46,61 % O.	47,06 % O.

Die Zahlen stimmen mit der Formel für  $C_4H_6O_3$  genau genug überein. Auch der Schmelzpunkt war durch die Umkrystallisation wesentlich erhöht, er stieg nach einmaliger Umkrystallisation auf 147 °. Zum zweiten Male unkrystallisiert, wies die Säure denselben Schmelzpunkt auf. In kochendem Wasser löst sie sich verhältnismässig leicht; ein Teil Säure braucht circa  $1\frac{1}{2}$  Teile Wasser. Im kalten Wasser ist das Löslichkeitsverhältnis circa 1 zu 50. In Aether, Benzol, Essigester, Eisessig ist die feste Säure schwer löslich, leichter in Alkohol, Aceton, Phenol. Titrationen mit KOH und  $Ba(OH)_2$  ergaben, dass sie einbasisch ist. Aus den Salzen scheidet sich die feste Säure auf Zusatz von HCl wieder fest aus.

### Salze der Säure $C_4H_6O_3$ .

Zur Entscheidung der Frage, ob die ölige Säure die in den physikalischen Eigenschaften sich nicht unerheblich von der festen Säure unterscheidet, sie ist hygroskopisch, zersetzt sich leichter, ist bedeutend leichter löslich, von der festen verschieden, oder ob die krystallisierte Säure nur reiner ist, wurden die nämlichen Salze aus der öligen und der festen Säure dargestellt.

### Die Salze der festen Säure.

#### Das Baryumsalz.

Versetzt man die Lösung der reinen Säure in Wasser mit der zur Neutralisation erforderlichen,

titrierten, warmen, bei 50° gesättigten Menge von Barythydratlösung, so entsteht das Baryumsalz. Die auf diese Weise vollständig neutrale Lösung wurde mit einer Spur Säure angesäuert, um zu vermeiden, dass sich Baryumcarbonat bilden könnte. Auf Zusatz von absolutem Alkohol fällt das Baryumsalz amorph aus. Auch ein allmähliches Zusetzen von Alkohol führt zu einem amorphen Produkte. Wenn das Salz in Wasser gelöst wird, so trocknet es beim Verdunsten desselben an der Luft zu einer glasigen Masse ein; entfernt man das Wasser im Exsiccator durch  $H_2SO_4$ , so verwittert es allmählich, zeigt anfangs aber ein scheinbar krystallinisch strahliges Gefüge, welches aus undeutlichen Nadeln besteht. Mit Sicherheit sind Krystalle nicht zu konstatieren. Eine Baryumbestimmung des bei 125° getrockneten Salzes ergab die Formel  $(C_4H_5O_3)_2 Ba$ .

0,3099 g Salz mit  $H_2SO_4$  abgeraucht gaben 0,2121 g  $BaSO_4$

Gefunden:	Berechnet:
40,23 % Ba.	40,41 % Ba.

#### Das Kaliumsalz.

Das Kaliumsalz ist sehr zerfliesslich, verhält sich darin ganz analog dem von Frankenstein dargestellten Salze der öligen Säure. Dargestellt wurde es durch Fällung einer Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit einer titrierten Lösung von KOH in absolutem Alkohol. Mit Alkohol gewaschen, wurde es durch Aether und darauf im Exsiccator und Thermostaten bei höherer Temperatur getrocknet.

Es ist auch über 100° beständig, bei 125° getrocknet zeigt es keine Zersetzung.

Eine Kaliumbestimmung ergab bei Anwendung von 0,3427 g — 0,2105 g  $K_2SO_4$ .

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_5O_3K$
27,55 % K	27,86 % K

## Das Bleisalz.

Es entsteht durch Fällung der wässerigen Lösung der Säure mit einer mit Essigsäure versetzten Lösung von Bleiacetat, wobei es amorph ausfällt. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und es kann dann das Salz bei  $125^{\circ}$  getrocknet werden.

Im Glühröhrchen erhitzt, bläht es sich stark auf unter Entwicklung brenzlich riechender Gase und Abscheidung von Kohle.

I. 0,4991 g Salz gaben	0,1110 g $H_2O$	
	und 0,4290 g $CO_2$	
II. 0,2932 g Salz gaben	0,2156 g $PbSO_4$	
Gefunden	Berechnet für $(C_4H_5O_3)_2Pb$ .	
23,44 % C.	23,50 % C.	
2,46 % H	2,45 % H.	
50,17 % Pb.	50,53 % Pb.	
23,93 % O	23,52 % O.	

## Das Silbersalz.

Das Silbersalz lässt sich durch Neutralisation der wässerigen Säurelösung mit einer titrierten Ammoniaklösung und Fällung mit der berechneten Menge von Silbernitrat erhalten. Das Salz schwärzt sich erst allmählich an der Luft, ist darum viel beständiger als das Salz der öligen Säure, welches Frankenstein dargestellt hat. Ein Trocknen bei höherer Temperatur verträgt es nicht. Im Glühröhrchen erhitzt, entwickelt es brennbare Gase. Es wurde durch Alkohol und Aether und darauf in einem dunklen Exsiccator über  $H_2SO_4$  getrocknet.

Eine Silberbestimmung ergab für 0,3385 g Salz -- 0,1735 g Ag.

Gefunden	Berechnet für $C_4H_5O_3Ag$ .
51,25 % Ag	51,60 % Ag

### Das Kupfersalz.

Das Kupfersalz wurde dargestellt durch doppelte Umsetzung des Kaliumsalzes mit Kupfersulfat. Es fällt blaugrün gefärbt und amorph aus und kann bei 125° getrocknet werden.

0,2670 g Salz gaben 0,0793 g CuO.

Gefunden	Berechnet für $(C_4H_5O_3)_2Cu$ .
23,70 % Cu	23,83 % Cu

### Die Salze der öligen Säure.

Sie verhalten sich vollständig analog den der festen Säure, ist ihr abweichendes Verhalten auf eine in geringen Mengen anhaftende Verunreinigung zurückzuführen, die sich durch Trennung mit absolutem Aether nicht vollständig entfernen lässt; für eine Verunreinigung spricht auch der Umstand, dass die ölige Säure desto schneller fest wird, je weniger sie gefärbt ist. Die Verunreinigung ist auch der Grund, dass sie hygroskopisch ist. Das Kaliumsalz der öligen Säure ist, wenn es rein, auch bei 150° noch beständig. Durch fraktionierte Fällung der in absolutem Alkohol gelösten Säure mit einer alkoholischen Kalilösung wies die erste Fällung bei Anwendung einer ursprünglich beinahe farblosen Säure eine geringe Gelbfärbung auf. Dieser Teil zersetzte sich, analog dem von Frankenstein dargestellten Salze, bei 100°, war viel hygroskopischer wie die übrige Fraktion, welche sich genau so verhielt, wie das Salz der festen Säure.

Das Baryumsalz ergab bei einer Baryumbestimmung dieselbe prozentische Zusammensetzung, wie das der festen Säure.

Oelige Säure gefunden.	Feste Säure.	Berechnet für (C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ba.
40,12 % Ba.	40;23 % Ba.	40,41 % Ba.

Es trocknet in Wasser gelöst an der Luft ebenso zu einer glasigen Masse, wie das der festen Säure ein. Wird das Wasser im Exsicator über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> langsam entfernt, so weist das Salz der öligen Säure gleichfalls ein scheinbar krystallinisches strahliges Gefüge auf.

Den Salzen der festen Säure entsprechend verhalten sich die Blei- und Silbersalze. Die leichte Zersetzung des letzteren ist auf die Verunreinigung zurückzuführen.

Weder die Salze der festen, noch die der öligen Säure haben bei den vielfachen Versuchen, sie in krystallisiertem Zustande zu erhalten, Resultate geliefert.

Da durch das gleiche Verhalten der Salze der beiden Säuren es anzunehmen ist, dass es sich nur um ein und dieselbe Säure handelt; wurde in den folgenden Versuchen nur mit der krystallisierten Säure gearbeitet.

### Der Aethylester der Säure.

Fügt man zum Silbersalze, welches in Aether suspendiert ist, die berechnete Menge Jodäthyl in ätherischer Lösung hinzu und lässt unter häufigem Umschütteln 24 Stunden stehen, so wird der Aethylester der Säure gebildet. Zur Entscheidung der Frage, ob die Umsetzung vollständig von statten gegangen wäre, wurde der gelbe Rückstand mit HNO<sub>3</sub> behandelt, es liess sich kein Silber in der Lösung nachweisen.

Im Vacuumexsicator entfernt man den Aether, der Ester wird darauf nach einiger Zeit fest. Um den Ester zu reinigen, bringt man ihn nochmals in absolutem Aether in Lösung, fügt bis zu Trübung niedrig siedenden Petroläther hinzu. Der entstehende Niederschlag besteht zum grossen Teil aus der Säure. Zwei Ver-

brennungen ergaben zwischen der Säure und dem Ester liegende Werte.

$C_4H_6O_3$	Erste Fraktion	Ester; berechnet
47,06 % C.	50,52 % C.	55,38 % C.
5,88 % H.	7,20 % H.	7,69 % H.
47,06 % O.	42,28 % O.	36,93 % O.

Durch fraktionierte Fällung mit Petroläther gelang es, einen Teil des Niederschlags zu trennen. Auf diese Weise war es aber unmöglich, wenn der Schmelzpunkt auf  $101-104^\circ$  gestiegen war, eine weitere Trennung zu vollführen. Da aber höchstens 0,3 g des Esters der Säure beigemischt war, so wurde auch davon abgesehen, diesen Rest zu gewinnen.

In der durch Petroläther nicht gefällten Fraktion befand sich aber die Hauptmenge des Esters. Ausgeführte Schmelzpunkts-Bestimmungen wiesen einen Schmelzpunkt von  $36-38^\circ$  auf. Der Ester kristallisierte in Nadeln.

I. Bei Anwendung von 0,2250 g Ester ergab die Verbrennung 0,4535 g  $CO_2$  und 0,1585 g  $H_2O$ .

II. Von 0,2165 g Ester — 0,4373 g  $CO_2$  und 0,1503 g  $H_2O$ .

I. Gefunden:	II. Gefunden:	Berechnet für $C_4H_5O_3C_2H_5$ :
54,98 % C.	55,06 % C.	55,38 % C.
7,82 % H.	7,71 % H.	7,69 % H.
37,20 % O.	37,22 % O.	36,93 % O.

### Der Methylester.

Die Umsetzung durch Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz vollzieht sich schneller und vollständiger, im übrigen aber analog der beim Jodäthyl. Der Ester bildet ein zähes Oel, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war.

Eine Verbrennung ergab bei Anwendung von 0,4417 g Substanz 0,8330 g  $CO_2$  und 0,2655 g  $H_2O$ .

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_5O_3CH_3$ :
51,41 % C.	51,72 % C.
6,67 % H.	6,89 % H.
41,92 % O.	41,39 % O.

### Einwirkung von 1 Molekül $PCl_5$ auf 1 Molekül Säure.

Um eventuell das Säurechlorid und daraus das Amid zu gewinnen, fügte ich ein Molekül  $PCl_5$  zu einem Molekül Säure hinzu. Es tritt bald eine lebhaftere Reaktion ein, die zu einer schwach braun gefärbten Lösung führt. Der Versuch unter starkem Minderdruck das Phosphoroxychlorid vom etwa gebildetem Säurechlorid durch fraktionierte Destillation zu trennen, misslang. Das Phosphoroxychlorid geht zum grössten Teil bei ungefähr  $50^\circ C$  über; erhitzt man weiter, so destilliert bei plötzlicher Temperaturerhöhung unter starker Verkohlung ein aromatisch riechendes gelb gefärbtes Oel über, welches nach einiger Zeit vereinzelte Krystalle ausscheidet, deren Menge aber so gering ist, dass eine nähere Untersuchung nicht möglich. Der Versuch wurde nochmals wiederholt und nur das Phosphoroxychlorid unter Minderdruck, damit eine Ueberhitzung ausgeschlossen, auf dem kochenden Wasserbade entfernt. Jedoch schwärzte sich auch hierbei das Reaktionsprodukt bald stark. Den Rückstand liess ich einige Zeit stehen, jedoch blieb derselbe schmierig. Das noch anhaftende Oxydchlorid versuchte ich durch Petroläther dem Oele zu entziehen, es gelang aber nicht vollständig. Verschiedene Versuche, die Schmiere in fester Form zu erhalten, führten zu keinem Resultate. Um zu konstatieren, ob sich ein Säurechlorid gebildet hätte, wurde ein Teil mit Wasser gekocht, es liessen sich, wie vorauszusehen war, Phosphorsäure und Salzsäure nachweisen. Die wässrige Lösung schüttelte ich mit Aether aus, trocknete dieselbe mit Natriumsulfat.

Nach dem Abdunsten des Aethers blieb ein gelbes Oel zurück. Da die Säure, wenn sie mit Verunreinigungen behaftet, leicht in der öligen Modifikation auftritt, so wurde zur Entscheidung der Frage das Oel nochmals mit Aether gereinigt und in den Exsiccator gestellt. Da sie nur zum Teil krystallisierte, so schien durchs Abdestillieren des Phosphoroydchlorids eine teilweise Zersetzung stattgefunden zu haben. Die Krystalle erwiesen sich als die der ursprünglichen Säure.

Der andere Teil wurde aufs Amid hin verarbeitet. Mit bei 0° gesättigter wässriger Ammoniaklösung übergoß ich denselben. Doch blieb der Versuch resultatlos, wie es aus dem vorhergehenden auch teilweise v. rauszusehen war. Da die Trennung des Phosphoroychlorids vom Säurechlorid auf andere Methoden als durch fractionierte Destillation sehr schwierig, so wurde von einer Reindarstellung des letzteren abgesehen.

### Versuch zur Darstellung des Amids.

Ein negatives Resultat lieferte das Bemühen, das Amid auf folgende Weise darzustellen. Der Methylester wurde mit concentrirter alkoholischer Ammoniaklösung im zugeschmolzenen Rohre 3 Std. lang auf 120° erhitzt. Man erhielt nach dem Entfernen des Ueberschusses von Ammoniak und Alkohol eine braune Schmiere, die in verdünnter Schwefelsäure unlöslich war. Behandlungen mit Aether oder Petroläther führten zu keinem Resultate. In Alkohol ist sie löslich und fällt auf Zusatz von Aether in braunen, amorphen Flocken aus, analog der Verunreinigung, die bei der Darstellung der Säure auftritt. Mit concentrirter Kalilauge gekocht entwickelte die Schmiere Ammoniak, in geringem Masse schien sich entweder Ammoniak angelagert oder ein Amid sich gebildet zu haben.

Nachdem durch die dargestellten Derivate, die Säure näher charakterisirt worden ist und festgestellt, dass die ölige und die feste die nämliche Säure vorstellen, lag es mir ob, Versuche über ihre Konstitution anzustellen. Zuerst prüfte ich ihr Verhalten beim Erhitzen, da jedoch dieser Versuch kein Resultat zur Aufklärung der Constitution lieferte, so schritt ich, da die Möglichkeit vorlag, dass sie eine Glycid-, eine Alkohol-, Aldehyd- oder Ketonsäure vorstelle zu dementsprechenden Versuchen.

Nachdem die Versuche, Ammoniak wie Salzsäure anzulagern, negativ ausgefallen und es darum nicht anzunehmen war, dass eine Glycidsäure vorläge, versuchte ich durch Acetylchlorid eine Alkoholgruppe nachzuweisen, jedoch auch dieses Mal resultatlos. Da es mir gelang, durch Kaliumpermanganat die Säure zu Bernsteinsäure zu oxidieren, ebenfalls durch Salpetersäure, wie durch eine ammoniakalische Silberlösung, wobei letztere einen Silberspiegel abschied, so lag es nahe, besonders nach dem letzteren Versuche anzunehmen, dass die Säure einen Aldehydcharakter besässe, bestätigt wurde diese Annahme durch die Darstellung des Hydrazonderivates, durch die Natriumbisulfitverbindung, dass die Säure Fehlingsche Lösung reduzierte, dass sie einer mit schwefliger Säure entfärbten Lösung von salzsaurem Rosamilin wieder Färbung hervorruft. Jedoch sind mir nicht alle Aldehydreaktionen gelungen. Vergebens war der Versuch das Oxim darzustellen, ebenso konnte der Versuch, zwei Molkekül Phosphorpentachlorid einwirken zu lassen und dadurch auch das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe zu ersetzen, als gescheitert angesehen werden, möglich ist es vielleicht, wenn man mit grösseren Mengen arbeitet, dass man zu einer greifbaren Menge des öligen Produktes gelangen könnte, welches ich erhielt. Durch den Aldehydcharakter der Säure lässt es

sich auch erklären, warum die Versuche, das Säurechlorid und das Amid darzustellen, misslingen, weil beide häufig bei Aldehyden zu keinen einfachen Reaktionen führen, das Ammoniak leicht zu unverwertbaren Schmierem führt. Darauf versuchte ich noch mit Natriumamalgam zu reduzieren, jedoch mit keinem positiven Resultat. Aus der leichten Oxydation zu Bernsteinsäure und dem Aldehydcharakter der Säure konnte ich nicht umhin voraussetzen, dass ein Halbaldehyd der Bernsteinsäure vorläge.

Da Perkin<sup>1)</sup> eine  $\beta$ -Aldehydpropionsäure schon dargestellt hatte, der die gleiche Konstitution zukommen würde, so musste ich noch zum Schlusse beide Säuren in ihren Reaktionen vergleichen und die Schlussfolgerungen daraus ziehen.

#### Verhalten der Säure beim Erhitzen.

Da es häufig vorkommt, dass man durchs Erhitzen der Säure nicht nur zu interessanten Anhaltspunkten in betreff der Konstitution, sondern auch zu neuen Produkten gelangt, versuchte ich ihr Verhalten demgegenüber unter verschiedenen Bedingungen zu beobachten. Erhitzt man die Säure im Oxalsäuremethylesterbade, deren Siedepunkt bei  $163,50^\circ$  liegt, also den Schmelzpunkt der Säure nicht wesentlich übersteigt, so findet allmählich nur eine geringe Zersetzung statt, die Säure wird mit der Zeit dunkelbraun gefärbt und es scheiden sich Krystalle an den Wänden des Gefässes ab. Um zu entscheiden, ob gasartige Produkte während des Erhitzens entstanden, wurde das Gefäss vor und nach dem Erhitzen gewogen. da eine Gewichtsabnahme kaum zu konstatieren, so ist es ersichtlich, dass in nur ganz geringem Masse eine Gasentwicklung hatte stattfinden können. Die Krystalle,

1) Journal of the Chemical Society. London 75. S. 16.

die sich an der Wand abgeschieden hatten, erwiesen sich alle als unveränderte Säure, die bei  $147^{\circ}$  schmolz.

Durch  $1\frac{1}{2}$  stündiges Erhitzen hatte in nur geringem Masse eine Zersetzung der Säure stattgefunden. Von drei Gramm angewendeter Säure lösten sich nur 0,3 g nicht in absolutem Aether. Die Verunreinigung verhielt sich analog der bei der Darstellung auftretenden. Der übrige Teil erstarrte nach Entfernung des Aethers bald wieder im Exsiccator und zeigte nach Umkrystallisation den Schmelzpunkt  $147^{\circ}$ .

Auch der Versuch, eventuell Aufschluss über die Konstitution durch Destillation im luftverdünnten Raume zu erhalten, führte zu keinem Ergebnis. Die Säure destilliert zum grössten Teile unzersetzt hinüber. Von 3 g blieben in dem Fraktionierkölbchen nur 0,25 g einer schmierigen Substanz zurück, die auf weiteres Erhitzen hin verkohlte. Das Destillat krystallisierte bald im Exsiccator teilweise in schönen Nadeln; aus Wasser schieden sie sich bei Erkalten aus und schmolzen bei  $147^{\circ}$ . Beim Verdunsten des Krystallisationswassers erhielt ich einen anderen Teil, der auch nach mehrfachem Umkrystallisieren bei  $153\text{—}155^{\circ}$  schmolz, jedoch erwies eine Verbrennung, dass wieder die Säure vorlag.

0,2218 g Substanz gaben 0,3837 g  $\text{CO}_2$  und 0,1242 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ :
47,15 % C.	47,06 % C.
6,22 % H.	5,88 % H
46,63 % O.	47,06 % O.

Voraussichtlich war der Schmelzpunkt durch Verunreinigung gestiegen, die durch Wasser allein nicht entfernt werden konnte. Zum Schlusse versuchte ich die Säure ohne Vacuum zu destillieren, auch das gelang, bei  $242\text{—}245^{\circ}$  g gingen  $\frac{9}{10}$  der Säure über, der übrige

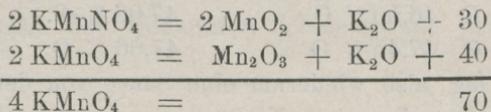
Teil zersetzte sich unter Verkohlungs- und Entwicklung von brenzlich riechenden Gasen.

### Einwirkung von Acetylchlorid auf die Säure.

Um Aufschluss darüber zu erhalten ob die Säure  $C_4H_6O_3$  eine Alkoholgruppe enthalte, fügte ich zu ihr Acetylchlorid hinzu und kochte ein paar Stunden lang am Rückflusskühler. Der Ueberschuss des Acetylchlorids, die Salzsäure und gleichfalls die in geringer Menge gebildete Essigsäure, wurden zuerst auf dem Wasserbade im Wasserstoffstrome, darauf im Vacuumexsiccator durch längeres Evacuieren entfernt. Es schieden sich schöne Krystalle aus, die sich nach Umkrystallisation sowohl aus Aether als auch aus Wasser als unveränderte Säure erwiesen. Eine Einwirkung hatte nicht stattgefunden, da das Produkt bei  $147^{\circ}$  schmolz und die der Säure eigentümliche Krystallform besass.

### Einwirkung von $KMnO_4$ .

Wendet man eine vierprozentige Kaliumpermanganatlösung und lässt sie in der Kälte auf die Säure, die in der 100fachen Menge von Wasser gelöst ist, einwirken, so findet nur eine sehr allmähliche Oxydation statt. Auch nach tagelangem Stehen, bei diesem Versuche wurde die ganze Menge auf einmal hinzugegeben, war die Reaktion noch lange nicht beendet. Die Menge der Kaliumpermanganatlösung, die zur Säure hinzugefügt war, berechnete ich nach der Gleichung:



Es sollte auf ein Molekül Säure ein Atom Sauerstoff einwirken. Da Kaliumpermanganat in der Kälte zu langsam oxydierte, so wurde bei einem Versuche der

Kolben aufs kochende Wasserbad gesetzt. Es zeigte sich, dass bei dieser Temperatur eine lebhaftere Reaktion stattfand und eine vollständige Entfärbung der Lösung eintrat. Zur Entscheidung der Frage, ob nicht eine Oxydation zu Kohlensäure zuwege käme, wurde bei einem Versuch der Kolben mit einem Kaliapparate getrennt durch ein Chlorkalciumrohr verbunden und kohlenstofffreie Luft hindurchgeleitet. Es entwickelten sich 0,8135 g Kohlensäure.

Angewendet waren 10 g Säure. Die Kohlensäurebildung entspricht ungefähr 0,5 g der Ausgangssäure, wenn sie vollständig oxydiert würde, und 0,6 g Sauerstoff. Angewendet waren 210 ccm, die im ganzen ungefähr 1,43 g Sauerstoff abgeben sollten. Es fehlten also noch 0,83 g O.

Das Reaktionsgemisch wurde vom gebildeten Braunstein abfiltriert, mit Schwefelsäure angesäuert, im ersten Versuche sofort ausgeäthert, im zweiten wurde  $\frac{3}{4}$  des Wassers vor dem Ansäuern bei niedriger Temperatur vor dem Windflügel entfernt und dann erst die Lösung mit Aether behandelt. Beim zweiten Versuche schieden sich nach Abdestillieren des grössten Theiles des Aethers Krystalle aus, die glatt bei 80 - 81° schmolzen.

Zwei Verbrennungen bei Anwendung von 0,2060 g und 0,2215 g Substanz ergaben 1. 0,1170 g H<sub>2</sub>O 0,3567 g CO<sub>2</sub>. 2. 0,1212 g H<sub>2</sub>O und 0,3777 g CO<sub>2</sub>.

I.	II.	Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
6,31 % H	6,05 % H	5,88 % H.
47,23 % C	46,50 % C	47,06 % C.
46,46 % O	47,45 % O	47,06 % O.

Es lag also wiederum eine Säure von der Formel C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> vor. Da eine Umlagerung bei der Oxydation nicht ausgeschlossen, so wurde das Löslichkeitsverhältnis der niedrig schmelzenden Säure in kaltem Wasser genau festgestellt, ebenfalls das der bei 147° schmelzenden.

Je eine Stunde am Schüttelapparate geschüttelt, titrierte ich das gemessene Volumen beider Lösungen. Die Titration ergab für beide Säuren dasselbe Löslichkeitsverhältniss, es wurden 8,2 und 8,3 ccm einer  $\frac{1}{10}$  N. Natronlauge auf 5 ccm Säurelösung verbraucht. Das Natriumsalz, welches durch Eindampfen der wässrigen Lösung gewonnen wurde, war gleichfalls hygroskopisch. Die Krystalle zeigten denselben Habitus wie den der ursprünglichen Säure. So erschien es sehr wahrscheinlich, dass der niedere Schmelzpunkt nur ein zufälliger war. Mehrfaches Umkrystallisieren aus Aether, wie aus Wasser bewies, dass tatsächlich nur die Ausgangssäure vorlag. Es handelte sich im ganzen um ungefähr 5 g, die unverändert geblieben waren. Ausserdem gelang es aus dem ausgeätherten Teile noch eine Säure, die viel leichter in Wasser löslich war, zu isolieren. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser und später aus Alkohol wurde sie von der Säure  $C_4H_6O_3$  getrennt, sie besass den Schmelzpunkt 179–180°. Eine Verbrennung ergab, dass die Bernsteinsäure vorlag. 0,2245 g gaben 0,3326 g  $CO_2$  und 0,1089 g  $H_2O$ .

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_6O_4$
40,40 % C.	40,68 % C
5,39 % H	5,09 % H
54,21 % O	54,23 % O

Bestätigt wurde die Annahme noch durch Darstellung des Anhydrides durch längeres Kochen mit Acetylchlorid, nach Umkrystallisation aus Chloroform zeigte das Produkt den bekannten Schmelzpunkt des Anhydrides.

### Oxydation mit Salpetersäure.

Kocht man mit einem Ueberschusse von 20 % Salpetersäure so lange bis die Entwicklung der braunen

Dämpfe aufhört, dampft hierauf auf dem Wasserbade die Flüssigkeit ab, bis nur eine weisse Krystallmasse nachbleibt, krystallisiert die Substanz aus Alkohol um, so zeigt sie den Schmelzpunkt der Bernsteinsäure von  $182^{\circ}$ . Zur Sicherheit wurde noch das Anhydrid dargestellt, unter denselben Bedingungen wie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat angegeben.

### Einwirkung von ammoniakalischer Silberlösung.

Eine ammoniakalische Silberlösung wird von der Säure reducirt, darum ist es nicht von geringem Interesse diese Einwirkung genau zu verfolgen. So wurden in einem Versuche 12 g Silbernitrat in der 10fachen Menge von Wasser gelöst, hierzu eine Lösung von 10 g Natriumhydroxyd in der zehnfachen Menge von Wasser zugegeben, das ausgefällte Silberoxyd mit Ammoniak gelöst, dabei ein Ueberschuss des letzteren Reagenzes vermieden. Zu dieser Lösung wurden 2 g Säure, die in öligiger Form vorlag, hinzugeben. Es schied sich sehr bald ein schöner Silberspiegel ab. Nach einigen Stunden wurde, da die Oxydation noch nicht vollständig beendet war, was an einer Probe erkannt wurde, die beim Kochen noch einen Silberspiegel abschied, die Lösung kurze Zeit zum Sieden gebracht. Nach Abfiltration vom ausgeschiedenen Silber entfernt man den Ueberschuss desselben durch Salzsäure, neutralisiert und dampft die Lösung ein, säuert hierauf mit Schwefelsäure an und äthert aus. Nach Umkrystallisation aus Alkohol zeigte das erhaltene Produkt den Schmelzpunkt  $182^{\circ}$ . Eine Verbrennung ergab bei Anwendung von 0,2350 g — 0,3483 g  $\text{CO}_2$  und 0,1143 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden :	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ :
40,42 % C.	40,68 % C.
5,40 % H.	5,09 % H.
54,18 % O.	54,23 % O.

Die Zahlen und der Schmelzpunkt weisen auf Bernsteinsäure hin. Die Säure wird also durch ammoniakalische Silberlösung vollständig zu Bernsteinsäure oxidiert, dabei erleidet das Silberoxyd Reduktion zu metallischem Silber. Nach diesem Versuche lag es nahe, da derselbe sehr für einen Aldehydcharakter der Säure spricht, andere Aldehydreaktionen vorzunehmen. Fehling'sche Lösung wird beim Kochen durch sie reduziert.

Eine durch schweflige Säure entfärbte Lösung von salzsaurem Rosamilin wird durch sie wieder rosa gefärbt.

### Einwirkung von Phenylhydrazin.

Fischer hat als eine der charakteristischsten Reaktionen auf Aldehyde etc. die Reaktion mit Phenylhydrazin bezeichnet.

Stellt man das Reagenz nach seiner Methode dar, auf 1 Teil salzsaures Phenylhydrazin  $1\frac{1}{2}$  Teile Natriumacetat in 8—10 Teile Wasser gelöst, und fügt, wie er angibt, das Reagenz im Ueberschusse zu der Säure  $C_4H_6O_3$  hinzu, so entsteht auch in der Kälte nach einiger Zeit ein Niederschlag, der sich aber mit einer Schmiere behaftet ausscheidet. Erst nach mehrfacher Umkrystallisation wird er analysenrein erhalten. Bedeutend reiner erhält man schon den Körper durch kurzes Erwärmen der Lösung, dann scheiden sich bald schöne Krystalle aus. Aethert man das Filtrat aus, stellt nach dem Abdunsten desselben das gebildete dunkle Oel in den Exsiccator, so wird es nach einigen Tagen fest; durch Behandlung mit Aether und Alkohol kann man aus ihm noch mehr von der zuerst ausgeschiedenen Substanz gewinnen. Durch mehrfache Umkrystallisation aus beinahe absolutem Alkohol wird die Substanz farblos und weist dann einen Schmelzpunkt von  $182^\circ$  auf. Unveränderte Säure konnte nicht nachgewiesen werden, die Säure war also vollständig in Reaktion getreten.

Zu einem anfangs wesentlich reineren Produkte gelangt man, wenn ein Ueberschuss des Reagenzes vermieden wird. Ich fügte auf ein Teil Säure nur ein Teil Phenylhydrazin. Wird das Gemisch ein paar Minuten erwärmt, so scheiden sich schwach gelbgefärbte charakteristische Krystalle aus. Nach Umkrystallisation aus Alkohol besaßen sie den Schmelzpunkt  $182^{\circ}$ . In Wasser sind sie so gut wie unlöslich.

Analysen ergaben folgende Zahlen.

I. Von dem ersten Versuche herstammend: 0,1699 g Substanz — 0,4255 g  $\text{CO}_2$  und 0,1056 g  $\text{H}_2\text{O}$ , und 38,2 ccm N. bei  $20^{\circ}\text{C}$  und 762 mm Druck aus 0,1056 g.

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$ :
68,27 % C.	68,08 % C.
6,88 % H.	6,38 % H.
19,65 % N.	19,85 % N.
5,20 % O.	5,67 % O.

II. Vom zweiten Versuche herstammend: 0,1379 g Substanz — 0,3437 g  $\text{CO}_2$  und 0,0825 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$ :
67,95 % C.	68,08 % C.
6,59 % H.	6,38 % H.
19,65 % N.	19,85 % N.
5,81 % O.	5,67 % O.

Also ist dadurch nachgewiesen, dass zwei Moleküle Phenylhydrazin mit der Säure in Reaktion getreten waren, und würde der Phenylhydrazinverbindung die Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$  zukommen.

Wie nach diesem Resultate zu erwarten war, liess sich beim zweiten Versuche unverbrauchte Säure nachweisen.

### Einwirkung von Hydroxylamin.

Leider ist es mir nicht gelungen nach folgender Methode das Oxim der Säure darzustellen.

Es wurden 2 g Säure in wenig Wasser suspendiert, dazu die berechnete Menge Soda hinzugefügt, woraufhin die Säure sofort als Natriumsalz in Lösung ging. Das Hydroxylamin wandte ich in fester Form als salzsaures an.

Um zu vermeiden, dass die Säure, da sie in Wasser schwer löslich ist, durch die saure Reaktion des salzsauren Hydroxylamins gefällt werde, wurde nach Zusatz des Hydroxylamins die berechnete Menge Natriumcarbonat zur Bindung der Salzsäure hinzugefügt. Unter häufigem Umschütteln liess ich das Gemisch 24 Stunden stehen und erwärmte es 2 Minuten lang auf 40—50°. Darauf mit Schwefelsäure angesäuert schied sich sofort ein weisser Niederschlag aus. Eine Stickstoffprobe ergab ein negatives Resultat. Nach mehrfachem Umkrystallisieren sowohl aus Alkohol als auch aus Wasser erwies er sich als unveränderte Säure.

### Einwirkung von $\text{NaHSO}_3$ .

Die Säure verbindet sich mit Natriumbisulfit. Die verunreinigte ölige Säure kann durch Abscheidung mit Natriumbisulfit, Zerlegen der Verbindung mit Salzsäure, und Ausäthern in guter Ausbeute rasch in fester Form erhalten werden. Da die Verbindung sehr leicht in Wasser löslich, so ist es mir nicht gelungen, sie in reinem Zustande zu erhalten; kann ich infolge dessen einwandfreie Analysenzahlen nicht anführen. Auf diese Art habe ich aus den Rückständen aller Darstellungen meiner Säure, also aus einer sehr stark verunreinigten Säure noch reine Säure erhalten. Man wendet eine konzentrierte Lösung von Natriumbisulfit an und fügt  $\frac{1}{5}$  des Volumens ölige Säure hinzu, lässt das Gemisch einige Stunden in einem verschlossenen Gefässe stehen, verdunstet den grössten Teil des Wassers, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle ein paar mal mit eiskaltem

Wasser, zerlegt dann die Verbindung durch Kochen mit Salzsäure und äthert aus.

Die Säure scheidet sich erst auf Kochen mit Salzsäure ab, während ohne Erhitzen die Verbindung nicht zerlegt wird. Sie krystallisiert aus wenig Wasser, ist jedoch darin sehr leicht löslich.

### Einwirkung von 2 Molekülen $\text{PCl}_5$ auf ein Molekül Säure.

Infolge der Resultate der vorhergehenden Versuche lag es nahe, nochmals zum Versuche mit Phosphorchlorid zurückzukehren und die Einwirkung von zwei Molekülen  $\text{PCl}_5$  auf ein Molekül Säure zu verfolgen, um dadurch eventuell  $\gamma\gamma$ -Dichlorbuttersäurechlorid oder zur  $\gamma\gamma$ -Dichlorbuttersäure zu gelangen. Die Einwirkung geht unter heftiger Reaktion vor sich, jedoch kann das Phosphoroxydchlorid nicht einmal unter Minderdruck vom Reaktionsgemisch getrennt werden. Das Gemisch schwärzt sich dabei stark, und unterbrach ich darum die Destillation bald. Das Phosphoroxydchlorid entzog ich dem Rückstand durch Petroläther, hierbei ging in geringen Mengen ein gelbes Oel mit in Lösung, welches bei einer Probe durch Abdunsten des Petroläthers und Aufnehmen mit Wasser konstatiert wurde. Aus diesem Grunde behandelte ich den ganzen Rückstand mit Petroläther und versuchte einerseits das Phosphoroxychlorid vom Oele durch Schütteln der Petrolätherlösung mit Wasser, andererseits durch Abdunsten des Petroläthers, Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser und Ausäthern zu trennen. Jedoch war die Ausbeute eine zu geringe, als dass eine nähere Untersuchung möglich war. Durch Kochen mit Wasser wurde die Säure nicht wieder gebildet. Der grösste Teil des Einwirkungsproduktes war in Petroläther unlöslich und stellte eine unverwertbare schwarze Schmiere dar. Zwei Moleküle  $\text{PCl}_5$  hatten.

wie nach dem früheren Versuche wohl zu erwarten war, eine weitgehende Zerstörung der Säure hervorgerufen.

### Reduction mit Natriumamalgam.

Ich stellte mir aus sorgfältig gereinigtem Quecksilber 4prozentiges Amalgam her, liess das letztere sowohl in der Wärme als in der Kälte unter Eiskühlung auf die Säure einwirken, in beiden Fällen wurde Kohlensäure, um die schädliche Wirkung des freien Alkalis aufzuheben, hindurchgeleitet. Ausserdem war die Säure mit Natriumbicarbonat neutralisiert, sogar ein kleiner Ueberschuss davon angewandt worden. Ich fügte über das Dreifache der berechneten Menge an Amalgam hinzu, so dass der Versuch in der Kälte 26 Stunden lang dauerte. Nach Abfiltrieren von Quecksilber und Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure schied sich der grösste Teil der unveränderten Säure wieder aus, auch im Aetherextract befand sich nur unveränderte Säure. Wiedererkannt wurde sie durch ihren Schmelzpunkt und die charakteristische Krystallform.

Nach den vorausgegangenen Versuchen ist es in grösster Masse wahrscheinlich, dass die von mir untersuchte Säure als ein Halbaldehyd der Bernsteinsäure aufzufassen ist. Es mussten, da eine  $\beta$ -Aldehydpropionsäure von Perkin<sup>1)</sup> schon dargestellt worden ist und ihr dieselbe Konstitution zukommen würde, analoge, von ihm gegebene Reaktionen vorgenommen werden.

Fehlingsche Lösung wird ebenfalls von meiner Säure reduziert; dasselbe Verhalten beobachtet sie gegen eine durch schweflige Säure entfärbte Lösung von salzsaurem Rosanilin. Mit Phenylhydrazin verbindet sie sich gleichfalls, wie einer von meinen Versuchen es zeigt, sie haben beide dieselbe Zusammen-

1) Journal of the Chemical Society. London 75, S. 16.

setzung, nur schmilzt mein Produkt bei  $182^{\circ}$ , während Perkin  $192^{\circ}$  angibt. Auch durch Salpetersäure wird sie zur Bernsteinsäure oxydiert.

In allen diesen Reaktionen stimmen beide Säuren überein.

Durchaus abweichend verhält sie sich dagegen der Luft gegenüber.

Die anfangs ölige Säure scheidet beim Stehen an der Luft Krystalle aus und zwar je reiner desto schneller, in stark verunreinigtem Zustande vergehen viele Wochen bis sie krystallisiert, die Krystalle weisen aber auch die Formel  $C_4H_6O_3$  auf. Das Verhalten des Halbaldehyds der Bernsteinsäure hierin ist ganz entsprechend dem einer niederen Homologen der Glyoxylsäure, die auch erst nach einiger Zeit über Schwefelsäure krystallisiert. Perkin gibt dagegen an, dass die  $\beta$ -Aldehydpropionsäure an der Luft zu Bernsteinsäure oxydiert wird. Der Autor sagt selbst, dass er die Säure nie rein erhalten hat, leicht könnte schon Bernsteinsäure in seinem erhaltenen Produkte vorhanden gewesen sein. Ebenso ist nicht massgebend die Reaktion, die zur Terephtalsäure führt, da sie nur in ganz minimaler Menge entsteht, also auch die Möglichkeit vorliegt, dass sie aus einer Verunreinigung entstehen könnte. Aus diesem Grunde wurde auf einen Vergleich in betreff dieses Versuches verzichtet. Andersverhält sich meine Säure Natriumamalgan gegenüber. Perkin gibt an, dass die  $\beta$ -Aldehydpropionsäure zu Butyrolacton reduziert würde. Um ganz sicher zu sein habe ich noch versucht, die ölige Säure nach den von Perkin vorgeschriebenen Bedingungen zu reduzieren, jedoch, wie es aus den vorigen Versuchen mit Natriumamalgan vorauszusehen war, ein negatives Resultat erhalten. Eine Verbrennung bewies, dass die ursprüngliche, unreine, ölige Säure vorlag. Der Kohlenstoffgehalt war für Buthyrolacton viel zu gering, ebenso

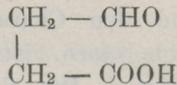
für die  $\gamma$ -Oxybuttersäure der Wasserstoffgehalt. Ausserdem reduzierte sie eine ammoniakalische Silberlösung.

Da die von mir untersuchte Säure, wie schon früher erwähnt, entweder eine Alkohol, Keton oder Aldehydgruppe enthalten kann oder auch die Möglichkeit vorliegt, dass sie eine Glycidsäure wäre, so möchte ich das Facit ziehen und den Charakter der Säure feststellen. Eine Alkoholsäure ist aus verschiedenen Gründen ausgeschlossen. Die Säure  $C_4H_6O_3$  reagiert weder mit Acetylchlorid, sie scheidet aus einer ammoniakalischen Silberlösung einen Silberspiegel ab, reduziert Fehlingsche Lösung, reagiert mit Phenylhydrazin u. s. w., ebenfalls widerspricht die Oxydation zur Bernsteinsäure der Annahme. Gleichfalls kommt eine Ketonsäure aus den oben angeführten Gründen nicht in Betracht.

Mit einer der von Melikoff untersuchten Glycidsäuren, wie der  $\alpha$  und  $\beta$  Methylglycidsäure und den Isoglycidsäuren konnte sie nicht identifiziert werden, die Glycidsäuren unterscheiden sich durch ihre Salze, durch ihren Schmelzpunkt, die Leichtigkeit, mit der sie Salzsäure und Ammoniak addieren. Während eine Addition von Salzsäure Frankenstein nur eine Addition von Ammoniak nach der Melikoff'schen Methode mir nicht gelungen ist.

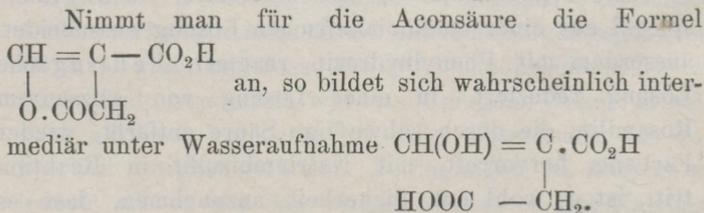
Aus den Umständen, dass die Säure einen Silberspiegel aus einer ammoniakalischen Lösung ausscheidet, ausserdem mit Phenylhydrazin reagiert, Fehlingsche Lösung reduziert, in einer Lösung von salzsaurem Rosamilin, die durch schweflige Säure entfärbt, wieder Färbung hervorruft, mit Natriumbisulfit in Reaktion tritt, ist es wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass es sich um eine Aldehydsäure handelt. Die Oxydation durch Kaliumpermanganat, wie durch Salpetersäure als auch durch eine ammoniakalische Silberlösung zur

Bernsteinsäure spricht gleichfalls dafür. Jedenfalls ist eine Alkohol- oder Ketonsäure oder eine von den bekannten Glycidsäuren ausgeschlossen. Aus der Oxydation zu Bernsteinsäure lässt sich ausserdem schliessen, dass das Halbaldehyd der Bernsteinsäure vorliegt, welcher Säure die Formel



zukommen würde und die am besten  $\beta$ -Aldehydpropionsäure benannt würde. Mit Sicherheit lässt sich nicht konstatieren, ob sie mit der von Perkin<sup>1)</sup> dargestellten und als  $\beta$ -Aldehydpropionsäure bezeichneten Säure übereinstimmt, da sie, wie der Autor sagt, nicht rein von ihm erhalten worden ist. Die von Perkin dargestellte Säure müsste näher untersucht und charakterisiert werden, dann ist erst ein sicherer Vergleich möglich. Viele Reaktionen sprechen für die Identität der beiden Säuren. Widersprechend sind seine Angaben, dass die Säure an der Luft sich zur Bernsteinsäure oxydiert und dass Natriumamalgam sie zu Butyrolacton reduziert.

Zum Schlusse möchte ich noch erwähnen, wie sich leicht die Spaltung der Akonsäure durch Wasser in  $\beta$ -Aldehydpropionsäure und Kohlensäure erklären lässt



<sup>1)</sup> Journal of the Chemikal Society, London 75. S. 16

Spaltet sich jetzt  $\text{CO}_2$  ab, so kann daraus  $\text{CH}(\text{OH}) = \text{CH}$   
 $\text{HOOC} - \text{CH}_2$   
 resultieren, welcher Körper nach analogen Vorgängen  
 sich leicht in  $\text{OHC} - \text{CH}_2$   
 $\text{HOOC} - \text{CH}_2$  umlagern würde.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im hiesigen  
 chemischen Universitätslaboratorium vom 1. Mai 1902  
 bis 30. Juli 1903 ausgeführt.

Es sei mir am Schluss der Arbeit gestattet, meinem  
 sehr verehrten Lehrer, Geheimrat Professor Dr. Lossen,  
 meinen ganz besonderen Dank auszusprechen für die  
 Anregung zu dieser Arbeit und die freundliche Teil-  
 nahme und Unterstützung, die er mir in jeder Weise  
 hat zu teil werden lassen.



## Thesen.

---

I. Der Ringschluss an sich ruft nicht besondere Eigenschaften hervor, welche nicht auch bei Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette beobachtet werden könnten.

II. Die Metallsalzfärbung in verdünnten Lösungen hängt nur vom Jon ab.

---

904  
AP Ungern-Sternberg

## Lebenslauf.

Ich, **Erich Freiherr von Ungern-Sternberg**, Sohn des Rittergutsbesitzers Paul Freiherr von Ungern-Sternberg und seiner Gemahlin Constanze, geb. Carlblom, bin am 20. Juni 1877 geboren. Bis 1887 genoss ich häuslichen Unterricht und besuchte bis 1896 die deutsch-klassischen Gymnasien zu Fellin und Dorpat, arbeitete darauf an der Livländischen Forstenquôte, wurde 1898 zu Ostern an der Königsberger, 1899 in Jena und wiederum 1900 im Herbst an der Königsberger Universität immatrikuliert. Im Herbst 1900 wurde ich Assistent am Provinzialmuseum zu Königsberg, in welcher Stellung ich ein Jahr verblieb. Dort beendete ich eine Arbeit „Ueber die Hexactinelliden der senonen Diluvialgeschiebe Ost- und Westpreussens.“

Meine Lehrer waren:

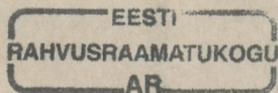
In Königsberg:

**Blochmann, Braun, Haendke, Kippenberger, Klinger, Lossen, Meyer, Mügge, Pape, Schellwien, Stutzer, Vahlen, Walter.**

In Jena:

**Eucken, Knorr, Link, Wolff.**

Ihnen allen, insbesondere Herren Geheimrat Pr. Dr. Lossen, Pr. Blochmann und Pr. Schellwien, sage ich meinen herzlichen Dank.



138.978 X