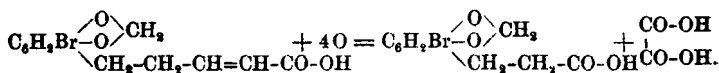


Diese Formel für die β-Hydropiperinsäure wird einigermaßen wahrscheinlich gemacht durch den Zerfall der Brom-β-Hydropiperinsäure in Brom-Piperopropionsäure und Oxalsäure bei der Oxydation :



Auch den Uebergang der β-Säure in die gesättigte Piperhydronsäure, der bei der α-Säure nicht stattfindet, würde diese Formel verständlich machen, denn es ist bekannt, daß die Anlagerung von Wasserstoff bei den einbasischen ungesättigten Säuren um so leichter stattfindet, je mehr die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome in der Kette der Carboxylgruppe genähert sind. Auf die Frage aber, warum die β-Säure gegen Brom ein so ganz anderes Verhalten als die α-Säure zeigt, geben diese Formeln keine Antwort.

Wir betrachten die entwickelten Formeln keineswegs als bewiesen. Die ganze Darstellung soll nur zeigen, wie wir versucht haben, uns von den beobachteten Thatsachen Rechenschaft zu geben und sie soll ferner den Gedankengang darlegen, welcher uns bei der schon in Angriff genommenen Weiterführung dieser Untersuchung zunächst leiten wird.

II. Beiträge zur Kenntniß der Perkin'schen Reaction;

von *Rudolph Fittig*.

Früher publicirte, von meinen Schülern und mir ausgeführte Untersuchungen führten mich zu Rückschlüssen auf

die Reactionen, die bei der wichtigen, von Perkin entdeckten synthetischen Methode stattfinden*), welche den Verlauf der Reaction ganz anders erscheinen ließen, als er von Perkin auf Grund seiner Versuche dargestellt war. Die Differenz fand in zwei sehr wesentlichen Punkten statt, nämlich :

1) glaubt Perkin annehmen zu müssen, daß die Condensation ausschließlich zwischen dem Aldehyd und dem Anhydrid stattfinde und das zugesetzte Natriumsalz nur wasserentziehend wirke. Auf die Zusammensetzung der Producte sei deshalb die Natur dieses Salzes ohne Einfluß, aus Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid entstehe immer Zimmtsäure, man möge essigsaures oder buttersaures oder irgend ein anderes fettsaures Salz hinzusetzen. Unsere Versuche führten zu dem gerade entgegengesetzten Schlusse, daß die Condensation des Aldehyds nur mit dem vorhandenen Natriumsalz eintrete, daß von der Zusammensetzung dieses Salzes und nicht von der des Anhydrids die Zusammensetzung des Productes abhängt;

2) nimmt Perkin an, daß die Reaction nur durch Wasserabspaltung zu stande komme, während aus unseren Versuchen zu folgen scheint, daß die Condensation zwischen dem Aldehyd und dem fettsauren Salz nach Art der Aldolbildung von Wurtz ohne Wasserabspaltung stattfindet und nicht ungesättigte Säuren, wie Perkin annimmt, sondern Oxyssäuren oder daraus gebildete Lactonsäuren die eigentlichen Producte der Reaction sind, die Bildung der ungesättigten Säuren und die Wasserabspaltung dagegen als secundäre, nur in einzelnen Fällen stattfindende Vorgänge anzusehen sind.

*) Diese Annalen 216, 115.

Was den ersten Punkt anbelangt, so konnte man den Einwurf machen — und dieser Einwurf ist gemacht worden*) — dafs bei unseren Versuchen zuerst Umsetzungen zwischen dem angewandten Essigsäureanhydrid und dem Natriumsalz stattfänden, und das Benzaldehyd sich doch nur mit dem neu entstandenen Anhydrid condensire, dafs z. B. bei der Anwendung von Essigsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium sich zunächst Bernsteinsäureanhydrid bilde. Ich hielt das für wenig wahrscheinlich, hatte aber, bevor noch der Einwurf gemacht war, schon Herrn Charles M. Stuart veranlafst, zu untersuchen, wie die Reaction bei Anwendung von Essigsäureanhydrid und den Natriumsalzen solcher Säuren verlaufe, die, wie Malonsäure und Isobernsteinsäure, keine Anhydride geben. Die von Herrn Stuart gewonnenen Resultate sind seitdem kurz in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft**) und ausführlich im Journal of the chem. society***) publicirt worden. Ich halte es deshalb für überflüssig, dieselben hier nochmals ausführlich mitzutheilen. Sie haben gezeigt, dafs bei Anwendung der Natriumsalze dieser Säuren die Condensation aufserordentlich leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt und immer in dem Sinne verläuft, dafs nur das Natriumsalz, aber nicht das Anhydrid mit dem Aldehyd zusammentritt, ja dafs das Anhydrid ganz weggelassen und durch Eisessig ersetzt werden kann. Bei dieser Gelegenheit beobachtete Herr Stuart nun das Auftreten einer gröfseren Menge von Phenylmethacrylsäure (Phenylcrotonsäure von Perkin), neben einer kleineren von Zimmtsäure, als er ein Gemenge von Benzaldehyd, propionsaurem Natrium und Eisessig bei höherer Temperatur auf

*) Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2061.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16, 1436.

***) Journ. chem. soc. 1883, 403.

einander einwirken liefs. Die Bildung von Phenylmethacrylsäure bei diesem Versuch mußte nothwendig Zweifel bei mir wachrufen, ob denn wirklich die sehr bestimmten Angaben von Perkin *) richtig seien, dafs beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und buttersaurem oder valeriansaurem Natrium nur Zimmtsäure entstehe. Ich veranlafste deshalb Herrn Slocum, die Versuche von Perkin zu wiederholen, dabei aber die Temperatur nicht wesentlich höher zu steigern, als zum Eintritt der Reaction erforderlich war. Die im Nachfolgenden mitgetheilten Resultate zeigen, dafs unter diesen Verhältnissen die Reactionen ganz in der von mir angenommenen Weise verlaufen und sie zeigen zugleich klar, dafs die Ursache der abweichenden Beobachtungen von Perkin nur darin liegt, dafs er bei zu hohen Temperaturen arbeitete. Dadurch aber ist der letzte scheinbare Widerspruch gegen die aus meinen Untersuchungen gezogenen Schlüsse beseitigt.

Hinsichtlich des zweiten Punktes, worin meine Auffassung von der Perkin'schen abweicht, genügen die Resultate der Untersuchung von Slocum nicht zur Beweisführung. Es gelang ihm nicht, die Entstehung von Oxysäuren mit der erforderlichen Schärfe nachzuweisen, aber seine Versuche über die Phenylmilchsäure und die Acetylphenylmilchsäure zeigen, dafs diese Verbindungen schon unter den Versuchsbedingungen Zersetzung erleiden und dafs man deshalb nothwendig deren Zersetzungsproduct d. i. Zimmtsäure erhalten muß. Entscheidend für diese Frage kann nur die Bildung oder Nichtbildung von solchen Oxysäuren sein, die unter den Versuchsbedingungen beständig sind. Es stand nun zu erwarten, dafs eine solche gröfsere Beständigkeit diejenigen Säuren zeigen würden, deren Constitution die Abspaltung des Hydroxyls mit

*) Journ. chem. soc. 1877, I, 390.

einem an den benachbarten Kohlenstoffatomen befindlichen Wasserstoffatom nicht mehr gestattete, und in der That hat der von Jayne und mir *) ausgeführte Versuch mit Benzaldehyd und isobuttersaurem Natrium gezeigt, dafs in diesem Falle eine Oxysäure, die *Oxyphenylsäure*, entsteht. Wir waren damals aber mit anderen Untersuchungen beschäftigt und hatten keine Zeit, die Reaction eingehender zu studiren, sondern mußten uns mit dem Nachweis begnügen, dafs sich aus dem Einwirkungsproduct eine Säure von dieser Zusammensetzung abscheiden lasse. Auch zu einem weiteren Studium der Säure selbst reichte die kleine Menge, welche wir damals unter Händen hatten, nicht hin. Für meine Auffassung des Perkin'schen Processes war aber die Bildung dieser Säure von so großer Bedeutung, dafs ich ein genaueres Studium der Reaction für wünschenswerth hielt. Herr Ott. hat auf meinen Wunsch diese Untersuchung ausgeführt. Seine Arbeit giebt völlig klaren Aufschluß über den Verlauf der Einwirkung, und durch den Nachweis, dafs dieselbe Säure auch bei Anwendung von Essigsäureanhydrid, anstatt des Isobuttersäureanhydrids, entsteht, wird von Neuem gezeigt, dafs es von dem angewandten Natriumsalz und nicht von dem Anhydrid abhängt, welche Reactionsproducte sich bilden.

Im Anschluß an diese Arbeiten hat dann Herr Schneegans versucht, ob bei diesen Reactionen die von Perkin ausschließlich angewandten aromatischen Aldehyde, oder das von Baeyer und Tönnies **) benutzte, den aromatischen Aldehyden so ähnliche Furfurol nicht auch durch die gewöhnlichen Aldehyde der Fettkörper ersetzt werden können. Seine Versuche mit Oenanthol und Valeraldehyd zeigen, dafs diese mit den Salzen ein- und zweibasischer Säuren, bei Gegenwart

*) Diese Annalen **216**, 115.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10, 1364.

von Essigsäureanhydrid, genau in der gleichen Weise wie die aromatischen Aldehyde reagiren.

1) Ueber die Bildung von Phenylangelicasäure und Phenylmethacrylsäure und über das Verhalten der Acetylphenylmilchsäure;

von *Frank L. Slocum.*

1) *Einwirkung von Benzaldehyd auf ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und buttersaurem Natrium.*

Perkin erhielt, als er diese drei Verbindungen bei 180° auf einander wirken liefs, nur Zimmtsäure. Ein vorläufiger Versuch zeigte mir, dafs eine so hohe Temperatur nicht erforderlich ist, dafs die Reaction vielmehr schon bei Wasserbadhitze stattfindet. Es wurden deshalb die drei Körper im Verhältnifs ihrer Moleculargewichte in Röhren eingeschlossen und diese 60 Stunden in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Der Röhreninhalt war dann gelb und halbfest geworden und beim Oeffnen der Röhren entwich etwas Kohlensäure. Durch Destillation mit Wasser wurde darauf der unveränderte Aldehyd entfernt. Im Destillationsgefäfs blieb eine grofse Menge einer flüssigen Säure, die beim Erkalten krystallinisch erstarrte, während ein anderer Theil aus der heifsen Flüssigkeit beim Erkalten sich direct in schönen Krystallen abschied.

Für diesen und die folgenden Versuche kam es sehr wesentlich darauf an, zunächst eine Methode aufzufinden, um Zimmtsäure und Phenylangelicasäure neben einander zu erkennen und möglichst quantitativ von einander zu trennen. Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen fand ich in dem Ligroïn ein vorzügliches Trennungsmittel. Die Zimmtsäure ist in heifsem Ligroïn ziemlich löslich, in kaltem aber fast unlöslich, während die Phenylangelicasäure auch in kaltem Ligroïn leicht löslich ist. Löst man ein trocknes Gemenge der beiden