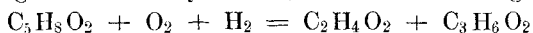


508. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber Angelikasäure und Tiglinsäure.

(Eingegangen am 30. September; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Hoffnung, Aufschlüsse zu erhalten über die Ursache der Isomerie von Angelikasäure und Tiglinsäure, unterwarfen wir diese beiden Säuren der Oxydation durch Kaliumpermanganatlösung. Es war zu erwarten, dass in diesem Falle die Einwirkung des Oxydationsmittels eine gemässigte sein würde, als z. B. beim Schmelzen jener Säuren mit Kali. Dazu kommt noch, dass in letzterem Falle, ausser der Oxydation, noch eine Reduktion (Anlagerung von Wasserstoff) vor sich geht. Das Zerfallen der Angelikasäure, beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Propionsäure, nach der Gleichung:



deutet unzweifelhaft an, dass neben einem Verbrauche von Sauerstoff, auch ein solcher von Wasserstoff erforderlich ist. Das Kaliumpermanganat sollte nun diese Nebenreaktion möglichst ausschliessen. Trotz der erhaltenen, nicht uninteressanten Resultate, haben wir aber das von uns gesteckte Ziel nicht erreicht, da Angelikasäure und Tiglinsäure sich gegen Kaliumpermanganat vollkommen gleich verhalten.

1. Darstellung von Angelikasäure und Tiglinsäure. Wir verseiften Römisch-Kamillenöl in der von Kopp (Liebig's Annalen 195, 81) angegebenen Weise, trennten aber die beiden Säuren nicht nach der umständlichen Methode von Pagenstecher (Liebig's Annalen 195, 108), sondern liessen das rohe, nicht fraktionirte, flüssige Säuregemisch einige Zeit bei 0 bis + 5° stehen, hierdurch schied sich fast reine Angelikasäure aus, die abgesaugt wurde. Das Filtrat gab bei weiterem Stehen eine neue Menge Angelikasäure und durch Einstellen des Filtrates von dieser Säure in ein Kältegemisch konnte noch mehr davon gewonnen werden. Nun erst wurden alle flüssigen Säureantheile fraktionirt. Aus den über 190° überdestillirten Antheilen schied sich, in der Kälte, Tiglinsäure aus. Die niedriger siedenden Antheile gaben beim Abkühlen und Einwerfen von Angelikasäurekrystallen weitere Mengen Angelikasäure. Jede der erhaltenen Säuren wurde dann für sich weiter gereinigt.

2. Aethylester. a) Angelikasäure-Aethylester,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Wurde durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellt. Aromatisch riechende Flüssigkeit. Sdp. 141.5° (im Durchschnitt). Spec. Gewicht = 0.9347 bei 0°.

	Berechnet	Gefunden
C	65.62	65.39 pCt.
H	9.38	9.58 »

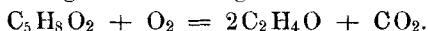
b) Tiglinsäure-Aethylester,  $C_5H_7O_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssigkeit. Sdp.  $152^\circ$  (im Durchschnitt). Spec. Gewicht = 0.9425 bei  $0^\circ$ .

	Berechnet	Gefunden
C	65.62	65.65 pCt.
H	9.38	9.75 »

3. Oxydation der Angelikasäure. Wir verwendeten eine wässrige Lösung von 6—8 g angelikasaurem Kalium oder Calcium im Liter. Die Chamäleonlösung enthielt 4 pCt. Kaliumpermanganat. Von derselben wurde so lange zugesetzt, bis eine bleibende Röthung der Flüssigkeit eintrat. Dazu waren 2— $2\frac{1}{2}$  Atome Sauerstoff erforderlich. Die Oxydation wurde in der Kälte vorgenommen und verlief lebhaft und unter Erwärmung. Beim Destilliren der alkalischen Lösung erhielten wir Acetaldehyd. Der Retortenrückstand hielt Essigsäure und eine sehr kleine Menge einer mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Säure, deren Baryum- und Kaliumsalz amorph und sehr leicht löslich in Wasser waren.

Den Aldehyd erkannten wir an seinen gewöhnlichen Eigenschaften. Wir führten ihn übrigens durch angesäuerte Chamäleonlösung in Essigsäure über, und analysirten das mit dieser Säure bereitete Baryumsalz. (Gefunden im getrockneten Baryumsalze: 53.74 pCt. Baryum; Berechnet 53.72 pCt.). Auch die in der alkalischen Lösung des Rohproduktes befindliche Essigsäure haben wir in bekannte Salze übergeführt und analysirt.

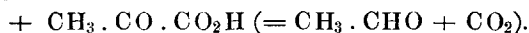
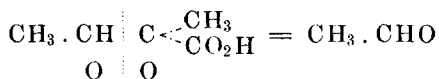
Unter Berücksichtigung der verbrauchten Menge Kaliumpermanganat ergibt sich folgende Gleichung für die beobachtete Reaktion:



4. Oxydation der Tiglinsäure. Die Oxydation wurde ebenso ausgeführt wie bei der Angelikasäure und führte zum gleichen Resultate. Auch hier erhielten wir Aldehyd und Essigsäure. Die aus dem Aldehyd erhaltene Essigsäure wurde an Baryt gebunden.

	Berechnet	Gefunden im Baryumsalz
H <sub>2</sub> O	6.59	6.51 pCt.
Ba	53.72	53.79 »

Aus der rationellen Formel der Tiglinsäure lässt sich die Bildung von Acetaldehyd leicht ableiten.



Der Angriff des Sauerstoffes erfolgt an der Stelle der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome. Es bildet sich also einerseits Aldehyd, andererseits sollte man das Auftreten von Brenztraubensäure erwarten. Es resultiren aber nur die Spaltungsprodukte dieser Säure:

Kohlensäure und Aldehyd. Wir zeigten vor einiger Zeit<sup>1)</sup>, dass Brenztraubensäure, in der That, in diese beiden Produkte zerlegt werden kann. Ausserdem weiss man aus unseren Versuchen, dass Brenztraubensäure leicht zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt werden kann.

Dies analoge Verhalten der Angelikasäure gegen Kaliumpermanganat deutet darauf hin, dass diese Säure eine ähnliche Constitution haben muss als Tiglinsäure. Bekanntlich verhalten sich diese beiden Säuren in vielen Reaktionen völlig gleich, z. B. in dem Verhalten gegen Brom, Bromwasserstoff und Kali. Es ist sehr bemerkenswerth, dass auch die von uns untersuchte Reaktion, welche in der Kälte und in verdünnten Lösungen vorgenommen wurde, also unter Umständen, welche eine Umlagerung der einen Säure (Angelikasäure) in die andere fast auszuschliessen scheinen, doch zu keinerlei Resultat geführt hat.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

#### 509. A. Reyhler: Zur Geschichte der Silberammoniakverbindungen.

(Eingegangen am 30. Sept.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

##### I. Ammoniakalische Silbersalze organischer Säuren.

Den zwei schon bekannten Verbindungen

- a) Diammoniaksilberacetat<sup>2)</sup> und
- b) Tetraammoniaksilberoxalat<sup>3)</sup>

reihen sich folgende an.

##### c) Hexaammoniaksilbercitrat.

Das Silbercitrat absorbirt trockenes Ammoniakgas unter einer bis zur Bräunung<sup>4)</sup> der Substanz gehenden Wärmeentwicklung. Die Ammoniakaufnahme entspricht vier bis fünf Molekülen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 841.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 41.

<sup>3)</sup> Souchay und Lenssen, Dict. de Wurtz.

<sup>4)</sup> Theilweise Zersetzung.