

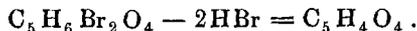
der oben aus meiner früheren Abhandlung citirten 9 Reactionen 18361° beträgt; man darf demnach wohl annehmen, dass die Constante in allen diesen Fällen als dieselbe zu betrachten sein wird, um so mehr, als von einer vollständigen Gleichheit ebensowenig hier wie für die übrigen physisch-chemischen Constanten die Rede sein kann. —

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Winter 1873.

81. Franz Meilly: Ueber Aconsäure.

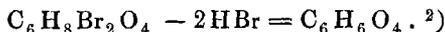
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die Aconsäure wurde zuerst von Kekulé aus der Bibrombrenzweinsäure durch Entziehung zweier Moleküle HBr gemäss der Gleichung:¹⁾

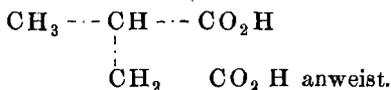


dargestellt.

Das nächst höhere Homologe, die Muconsäure $C_6H_6O_4$, ist neuerdings von Limpricht und Delbrück untersucht worden. Diese wird aus der Bibromadipinsäure gleichfalls durch Abspaltung zweier Moleküle HBr erhalten:



Die Homologie beider Säuren ist indessen, trotz der gleichen Entstehungsweise keine ganz vollkommene. Da nämlich durch Re-substitution die Bibrombrenzweinsäure in Brenzweinsäure, die Bibromadipinsäure in Adipinsäure übergeht: so muss der Aconsäure die Kohlenstoffgruppierung der Brenzweinsäure, der Mukonsäure die der Adipinsäure zukommen. Die Adipinsäure besitzt nun gemäss der Synthese aus β -Jodpropionsäure eine fortlaufende Kohlenstoffkette, während die Entstehung der Brenzweinsäure aus Propylencyanid dieser die Formel:



Die Aconsäure selbst ist von Kekulé nicht analysirt worden — nur das Natron- und Barytsalz wurden von ihm untersucht. Die Zusammensetzung der freien Säure stimmt nach meinen Analysen mit der von Kekulé abgeleiteten Formel $C_5H_4O_4$ überein; sie ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in flächenreichen, wohlausgebildeten Krystallen ohne Krystallwasser, deren Messung Herr Prof. P. Groth unternommen hat; auch in Alkohol und Aether

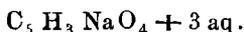
¹⁾ Kekulé, Ann. d. Chemie u. Ph. Supplementband I, 347.

²⁾ Limpricht, Berichte d. chem. Gesellsch. IV, 805.

ist sie leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in glänzenden, blätterförmig gruppirten Nadeln. Sie schmilzt bei 154° . Ihre Salze sind mit Ausnahme des schwerer löslichen Silbersalzes sämmtlich in Wasser sehr leicht löslich, weder Erd-, noch Metallsalzlösungen geben mit aconsaurem Natron Niederschläge. Die Salze krystallisiren meist sehr gut; sie werden durch Digestion der entsprechenden Carbonate mit wässriger Aconsäurelösung leicht dargestellt.

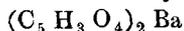
Es musste auffallend erscheinen, dass die von Kekulé analysirten Salze, das Natron- und Barytsalz saure Salze sind, d. h. nur ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzt enthalten, während man gemäss der Abstammung der Aconsäure von der zweibasischen Itakonsäure und Bibrombrenzweinsäure auch die Aconsäure als zweibasisch ansprechen musste. Es wurde daher zunächst eine genauere Untersuchung der Salze vorgenommen.

Aconsaures Natron:



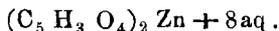
ist in Wasser sehr löslich; es bildet glänzende Platten oder langsam verdunstet, wohlausgebildete Krystalle, welche über Schwefelsäure verwittern.

Aconsaurer Baryt:



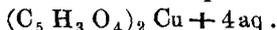
ist ebenfalls sehr leicht löslich in Wasser, woraus er durch Alkohol zum Theil gefällt werden kann: aus heissem Alkohol krystallisirt er in feinen Nadeln. Beim Trocknen schrumpft er stark zusammen und verliert bei 150° ca. $2\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser.

Aconsaures Zink:



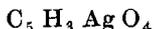
krystallisirt in grossen messbaren Krystallen mit stark glänzenden Flächen; es schmilzt unter 100° in seinem Krystallwasser und bläht sich dann beim Trocknen auf.

Aconsaures Kupfer:



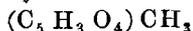
krystallisirt in stark glänzenden blauen Prismen; es verliert sein Krystallwasser schwer und nimmt dabei eine schmutzig grüne Farbe an.

Aconsaures Silber:



krystallisirt zum grössten Theil beim Erkalten der heissfiltrirten Lösung in kleinen glänzenden Blättchen. Beim Eindampfen der Mutterlauge zersetzt sich das Salz.

Aconsäure-Methyläther oder Methylaconsäure



Die Reaktion von Jodmethyl auf das eben beschriebene Silberaononat geht schon in der Kälte vor sich. Zur Vollendung derselben wurde im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt und der gebildete Acon-

säureäther vom Jodsilber durch Ausziehen mit Aether getrennt. Er krystallisirt aus dem Rückstand der ätherischen Lösung in langen Nadeln, ist in Aether leicht, in Alkohol ziemlich und in Wasser schwerlöslich; er schmilzt bei 85°.

Da sämmtliche eben beschriebenen Salze, sowie der Aether noch saure Reaktion zeigten, so schien es möglich, dass sich durch Behandlung des letzteren mit Basen methylaconsaure Salze würden bilden lassen.

Die Lösung des Aethers in verdünntem Alkohol wurde zu dem Zweck mit BaH_2O_2 genau neutralisirt, wobei nicht unbedeutende Mengen Barytwasser verbraucht wurden und die Lösung gleichzeitig eine gelbe Färbung annahm, welche dem aconsaurem Baryt eigenthümlich ist. — Beim Stehen wurde die Lösung wieder sauer und verlangte zur Sättigung fast noch ebensoviel Barytwasser, als bei der ersten Neutralisation. Die Lösung setzt im Vacuo beim Verdunsten Krystalle ab, die aber schon unter dem Mikroskop als nicht einheitlich erkannt werden konnten. Aus dieser Substanz liessen sich durch Aether grosse Mengen Aconsäuremethyläthers extrahiren. Der in Aether unlösliche Rückstand erwies sich als aconsaurer Baryt $(C_5H_3O_4)_2Ba$. Es hatte also beim Barytzusatz schon in der Kälte eine theilweise Verseifung des Aconsäureäthers stattgefunden. Dieselben Erscheinungen wurden beim Schütteln der alkoholischen Lösung des Aconsäuremethyläthers mit Silberoxyd wahrgenommen.

Aconsäure und Essigsäureanhydrid.

Der Versuch durch Erhitzen der Aconsäure mit Essigsäureanhydrid bei 150° etwa im Molekül der Aconsäure vorhandenen Hydroxylwasserstoff durch Acetyl zu substituiren, gelang nicht — die Analyse ergab unveränderte Aconsäure: es kann also als bewiesen angenommen werden, dass diese Säure ausser dem Carboxyl kein Hydroxyl enthält.

Um die aus Vorstehendem sich ergebende Monobasicität der Aconsäure durch einen entscheidenden Versuch festzustellen, wurde dieselbe mit Natronlauge titirt. Die Blaufärbung des Lakmus trat sofort nach Zusatz eines Aequivalents $NaHO$ auf. Die Aconsäure ist demnach einbasisch. — Diese Thatsache ist um so interessanter, als Limpricht und Delbrück bei der homologen Mukonsäure ein genau gleiches Verhalten beobachtet haben. Leider haben dieselben diesen wichtigen Umstand nur durch Titiren der Mukonsäure und durch die Analyse des mukonsauren Baryts constatiren können, da die übrigen Salze nur schwierig krystallisiren.

Es wurde nun versucht, in gleicher Weise, wie Limpricht und Delbrück bei der Untersuchung der Mukonsäure verfahren¹⁾, durch

¹⁾ Vergl. Delbrück, Inauguraldissert. Seite 26.

Kochen mit Barytwasser zu Spaltungsprodukten zu gelangen, welche die Constitution der Aconsäure aufklären konnten.

Zu diesem Zweck wurde Akonsäure in wässriger Lösung mit Barytwasser in einem Kölbchen mit Bunsen'schem Ventil gekocht; hierbei fand eine reichliche Abscheidung eines voluminösen, gelben, flockigen Niederschlages statt. — Nach mehrstündigem Kochen wurde von dem unlöslichen Barytsatz abfiltrirt und das Filtrat durch Schwefelsäure genau zersetzt.

Das so erhaltene Säuregemisch wurde nun mit Wasser destillirt, — es lieferte ein saures Destillat, welches Silberlösung beim Stehen oder Erwärmen reducirte. Die hierdurch wahrscheinlich gemachte Anwesenheit von Ameisensäure wurde durch das Bleisalz nachgewiesen, welches durch Digestion des sauren Destillats mit kohlensaurem Blei erhalten wurde und in Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem Bleiformiat übereinstimmte. Qualitativ wurde noch der Geruch des Ameisensäure-Aethyläthers beim Vermischen des mit Soda eingedampften Destillats mit Alkohol und Schwefelsäure constatirt. Da zur Darstellung des Bleisalzes die ganze Menge des Destillats verwendet worden war, und die Analyse desselben nur die Zahlen des Bleiformiats gegeben hatte, so beweist dies die alleinige Bildung von Ameisensäure, mit Ausschluss anderer flüchtiger Säuren.

Der Destillationsrückstand wurde zur Krystallisation eingedampft, beim Verdunsten schieden sich compacte Krystalldrüsen ab, die leicht gereinigt werden konnten. Bei der Analyse ergaben dieselben die Zusammensetzung der Bernsteinsäure. Ein Theil dieser Säure wurde nun mit Ammoniak neutralisirt und daraus das Barytsalz, sowie das Silbersalz dargestellt. Beide waren den entsprechenden bernsteinsäuren Salzen nach Eigenschaften und Zusammensetzung völlig analog. Die Identität des Zersetzungsproducts der Aconsäure mit der Bernsteinsäure erwies sich noch ferner durch den gleichen Schmelzpunkt 180° , die Anhydridbildung beim Erhitzen, den gelbrothen Niederschlag mit Eisenoxysalzen und endlich durch die freiwillige Umwandlung des neutralen Ammoniaksalzes in das saure beim Stehen an der Luft.

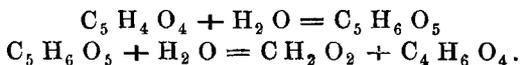
Weniger scharfe Resultate ergab das Studium der Säuren in den schwerlöslichen Barytsalzen. Wenn der reichliche Niederschlag, welcher beim Kochen von Aconsäure mit Barytwasser entsteht, auf ein bedecktes Filter gebracht und ohne Verzug im Bunsen'schen Kohlensäure-Apparat zersetzt wurde, so ergab sich im Durchschnitt ein Kohlen säuregehalt von 4 pCt. — eine Zahl, die zu gering ist, um die Kohlen säure als wesentliches Zersetzungsprodukt der Aconsäure ansehen zu können.

Wird der Niederschlag mit Schwefelsäure zersetzt, und mit Aether extrahirt, — so erhält man eine ölige Säure, die zur directen Analyse nicht brauchbar ist. Es wurden daraus das Baryt- und das Silbersalz

dargestellt, die aber auch nicht krystalisirt erhalten werden konnten, und analysirt. Die Resultate dieser Analysen lassen auf eine Oxyitaconsäure schliessen, welche sich nach folgender Gleichung bilden könnte:

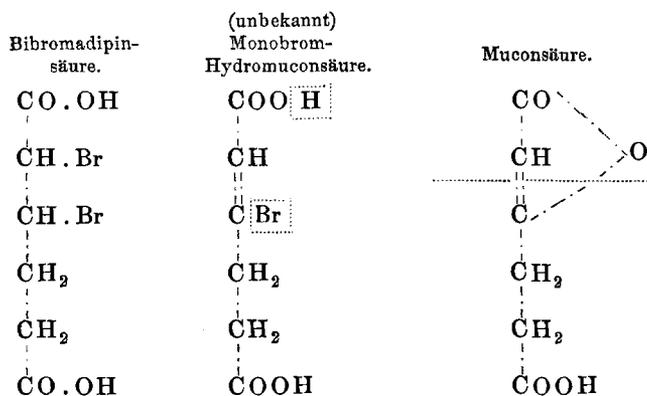


doch soll die Bildung dieser Säure, sowie ihre Zusammensetzung, noch einer weiteren Untersuchung unterzogen werden ¹⁾. Ihre Bildung würde als Zwischenstufe anzusehen sein des Zerfallens der Aconsäure in Ameisensäure und Bernsteinsäure:



Diese Zersetzungsweise der Aconsäure läuft also wiederum vollkommen parallel der von Limpricht und Delbrück an der Muconsäure beobachteten. Während Muconsäure Essigsäure und Bernsteinsäure liefert, giebt unter gleichen Bedingungen ihr nächst niedriges Homologes, die Aconsäure, Ameisensäure und Bernsteinsäure.

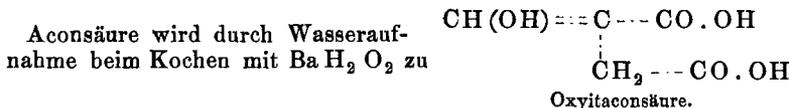
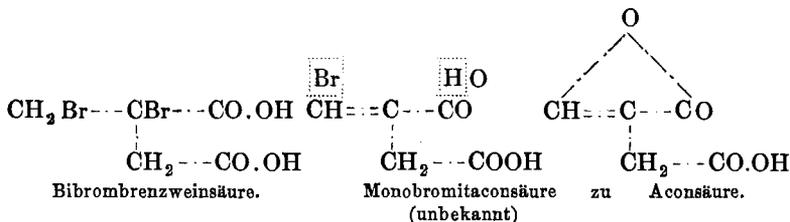
Delbrück erklärt die Monobasicität und das Zerfallen der Muconsäure in der Weise, dass in dieser Säure nur ein Carboxyl vorhanden wäre, das zweite aber bei der Entziehung des zweiten Molekül HBr aus der Bibromadipinsäure seinen Wasserstoff verloren habe, so dass der Sauerstoff des Carboxylhydroxyls in folgender Weise den Rest CO mit einem anderen Kohlenstoffatom der Säure verkettet:



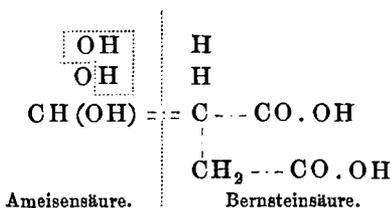
Hiernach wäre die Muconsäure einerseits als Säure, andererseits als ein dem Laktid ähnliches Anhydrid zu betrachten.

Diese auf den ersten Blick unwahrscheinliche Formulierung gewinnt durch die Monobasicität der Aconsäure, eine wichtige Stütze. Die Umwandlung der Itabrombrenzweinsäure zu Aconsäure und das Zerfallen der letzteren, liesse sich danach so auffassen:

¹⁾ Herr Blumenthal ist in meinem Laboratorium mit der weiteren Untersuchung der Aconsäure beschäftigt. Liebermann.



und bei weiterer Wasserzufuhr durch Barytwasser zu



Die vorstehende Arbeit habe ich auf Veranlassung von Herrn Dr. Liebermann unternommen und unter seiner Leitung ausgeführt. Berlin, Organisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

82. M. Ballo: Ueber die Einwirkung des Oxalsäureäthyläthers auf Naphtylamin.

(Aus den Verhandlungen der ungarischen Akademie der Wissenschaften.)

(Eingegangen am 15. März.)

Bei dem Studium der Einwirkung des oxalsauren Aethyläthers auf Naphtylamin wurde gefunden, dass die Reaktion verschieden verläuft, je nachdem die Substanzen in trockenem Zustande oder in alkoholischer Lösung auf einander einwirken.

Erhitzt man 1 Mol. oxalsaures Aethyl mit 1 Mol. Naphtylamin mit wenig Alkohol von etwa 90 pCt., am besten in zugeschmolzenen Röhren 2—3 Stunden im Wasserbade, so erstarrt der Röhreninhalt nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei. Man filtrirt, presst ab und krystallisirt mehrmals aus Alkohol um. Diese Substanz ist das Naphtylaminsalz der Naphtyloxaminsäure und hat die Zusammensetzung $\text{C}_2 \text{O}_2 \frac{\text{NH}}{\text{OH}} \text{C}_{10} \text{H}_7$, $\text{C}_{10} \text{H}_7 \text{NH}_2$. Sie bildet sich in noch reichlicherer Menge, wenn 1 Mol. Aether mit 2 Mol. Naphtylamin auf