

Hiernach ist die Constitution aller drei Phenylendiamine mit grosser Wahrscheinlichkeit festgestellt.

Dass das bei 99° schmelzende Phenylendiamin der Ortho-Reihe angehört, folgt aus den Untersuchungen von Griess und Salkowski in überzeugender Weise, wie Meyer und Wurster ¹⁾ dies hervorgehoben haben; denn es entsteht aus zwei Diamidobenzoë Säuren, die sich beide von der nämlichen Metaamidobenzoë Säure ableiten, und deren Constitution daher keine andere als die 1, 2, 3 und 1, 3, 4 (Carboxyl an 1) sein kann. Die Unmöglichkeit der Para-Stellung des bei 63° schmelzenden Phenylendiamins ist soeben nachgewiesen worden; es kann demnach dieselbe bloss dem bei 140° schmelzenden zukommen, während die Meta-Stellung des bei 63° schmelzenden von selbst folgt.

V. Meyer's Laboratorium.

Zürich, den 13. Februar 1874.

71. A. P. N. Franchimont: Mittheilungen.

(Eingegangen am 20. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ueber die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Natriumalkoholat.

Soeben kam mir die Jenaische Zeitschrift f. Medicin u. Naturw. des verflossenen Jahres in Händen (die Titel der darin befindlichen chemischen Aufsätze kommen leider nicht in diesen Berichten vor), und sah ich, dass Herr Geuther und seine Schüler sich mit Versuchen beschäftigt haben, welche auch ich, obgleich unter etwas anderen Bedingungen, im Anfang des vorigen Jahres angestellt hatte. Dies veranlasst mich, meine damaligen Notizen hier kurz mitzutheilen.

Frisch dargestelltes Phosphorpentachlorid wurde in von Wasser und Alkohol völlig befreitem Aether vertheilt und nach und nach zu ebenso in Aether vertheiltem alkoholfreiem Natriumalkoholat gefügt; der ganze Apparat stand in einem Gemisch von Kochsalz und Eis, und auch die Materialien waren zuvor durch eine Kältemischung abgekühlt. Die Einwirkung war ziemlich heftig; nachdem sie vorüber war, wurde abfiltrirt und der Aether durch Einleiten von trockenem Wasserstoff verjagt. Das entweichende Gas brannte nicht mit grün gesäumter Flamme; aber eine darein gehaltene Perle von Kupferoxyd färbte die Flamme grün. Ich liess dann das Gas durch eine alkoholische Lösung von Silbernitrat streichen, versetzte diese nachher mit Ammoniak, filtrirte vom ausgeschiedenen Silber ab und

¹⁾ Diese Berichte V, 634.

übersättigte mit Salpetersäure; es entstand aber kein Niederschlag von Chlorsilber. Der Aether liess nur einen sehr geringen Rückstand, worin keine Phosphorsäure nachgewiesen werden konnte, während das von der ätherischen Lösung abfiltrirte Salz, nach Lösung in Wasser, stark alkalisch reagirte und Chlor und Phosphorsäure enthielt.

Ueber ein Anhydrid der Citronensäure.

Herr Geuther theilt in der oben angegebenen Zeitschrift die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Citronensäure mit und sagt, dass dabei neben Aconitsäure eine dickflüssige, syrupförmige Säure erhalten wurde, welche aber nur unreine Citronensäure war.

Auch ich hatte eine syrupförmige Säure erhalten, nicht allein beim Erhitzen der Citronensäure mit Salzsäure, sondern auch beim Erhitzen der Citronensäure für sich, und beobachtet, dass diese durch Aufnahme von Wasser sich wieder in Citronensäure verwandelte. Ich hielt sie daher für ein Anhydrid der Citronensäure, vielleicht eine Dicitronensäure; die Analysen führten aber nicht zu dieser Formel, wohl aber liess sich aus ihnen schliessen, dass der Körper noch mit unveränderter Citronensäure verunreinigt war. Es gelang aber nicht, den Körper in reinem Zustande zu bekommen, und ich bestimmte dann die Wassermenge, welche nöthig war, diese Substanz in Citronensäure zurückzuverwandeln. Diese war bei verschiedenen Präparaten verschieden, erreichte aber niemals die vorausgesetzte Quantität, was mich in der Ansicht, es sei eine mit Citronensäure verunreinigte Dicitronensäure, bestärkte.

Auch beobachtete ich, dass die aus ihr erhaltene Citronensäure nicht den Habitus der gewöhnlichen Citronensäure hatte, welche eine Doppelpyramide ist, sondern dass durch ausserordentliche Ausdehnung einzelner Flächen der Habitus prismatisch war.

Zur Darstellung der Malonsäure.

Gelegentlich einer Notiz über die Dibenzyl dicarbon säure theilte ich Versuche mit, welche ich zur Darstellung eines aromatischen Derivats der Malonsäure unternommen hatte, obgleich ohne den gewünschten Erfolg. Den Gegenstand fortsetzend, habe ich nun schon drei Synthesen vom Chlorbenzol und drei von der Phenyllessigsäure ausgehend versucht, aber immer vergebens. Ich wollte nun die Malonsäure selbst als Ausgangspunkt nehmen, sie bromiren und dann den Benzolrest einführen.

Eine grosse Schwierigkeit war aber die Darstellung der Malonsäure, denn bekanntlich liefert die Methode von Kolbe und Müller keine grosse Ausbeute. Nach dieser Methode kocht man Aethylmono-

chloracetat mit Kaliumcyanid, in Wasser gelöst, und nachher mit starker Kalilauge. Man muss aber, selbst wenn man statt Wasser Alkohol nimmt, ziemlich lange kochen, um den stechenden Geruch des Monochloressigäthers verschwinden zu machen, und es bildet sich als Nebenprodukt ein sehr intensiv färbender Körper. Ausserdem fand ich noch eine chlorhaltende Säure und Bernsteinsäure. Ich nahm nun einmal statt Chloressigäther Bromessigäther, weil dieser sich leichter und schneller darstellen lässt. Man braucht nur das bekannte Recept zu befolgen und 3 Th. krystallisirte Essigsäure mit 4 Th. Brom in geschlossenen Röhren bis auf 150^o Grad zu erhitzen, wozu etwa eine Stunde nöthig ist, dann den Inhalt langsam abzudestilliren, bis das Thermometer im Dampf etwa 200^o C. zeigt, wo man die Vorlage wechselt. Es destillirt bei 204^o constant eine fast reine, sofort krystallisirende Säure über, und wenn man langsam destillirt hat, ist die Ausbeute nahezu die theoretisch berechnete. Diese mit absolutem Alkohol während einer Stunde im Wasserbade erhitzt, lieferte dann den Aether, welchen ich nach dreimaligem Abwaschen mit Wasser in Alkohol löste (etwa dem 10fachen Volum). Als nun ein Ueberschuss von gepulvertem, reinen Kaliumcyanid zugegeben wurde, trat sofort eine heftige Reaction ein, die Flüssigkeit kam in's Sieden, und nach kurzer Zeit war der Geruch des Monobromessigäthers gänzlich verschwunden und die Flüssigkeit nur sehr wenig gefärbt. Vom ausgeschiedenen Bromkalium abfiltrirt, wurde der Lösung Aetzkali zugefügt, wodurch der Aether sich sogleich verseifte, nun der Alkohol abdestillirt und die wässrige Lösung mit Aetzkali gekocht, solange Ammoniak entwich. Zur Abscheidung und Reindarstellung der Malonsäure habe ich schon viele Wege versucht, und es scheint mir das Uebersättigen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether, obgleich die kostspieligste, noch immer die beste Methode. Beim Sättigen mit Essigsäure und Fällen mit Bleiacetat bekommt man ein sehr voluminöses Präcipitat, was Anfangs eine grosse Ausbeute versprach, aber beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff oder mit verdünnter Schwefelsäure nur wenig eines Gemenges von Malonsäure, Bernsteinsäure und einer gebromten Säure lieferte.

Von einiger Wichtigkeit scheint mir die Bildung der Bernsteinsäure, denn auch die Dibenzylcarbonsäure ist eigentlich eine Diphenylbernsteinsäure, und verläuft also auch hier der Process ganz ähnlich, wie ich es früher bei der Phenylbromessigsäure beobachtete. Dies lässt mich hoffen, unter den Nebenprodukten dieser letzten Reaction vielleicht noch die Phenylmalonsäure aufzufinden. Hiermit bin ich augenblicklich beschäftigt und hoffe nächstens die Resultate mitzutheilen.

Wageningen, 19. Febr. 1874.