

in einem verschlossenen Glase zusammen, so bildet sich dagegen nach längerer Zeit phosphenyilige Säure, deren Schmelzpunkt gleich der aus Phosphenylchlorid und Wasser dargestellten Säure ist. Von unverändertem sauren Aether lässt sich die phosphenyilige Säure leicht durch gewöhnlichen Aether trennen. In diesem ist ersterer leicht, letztere dagegen sehr schwer löslich.

Carlsruhe, den 20. April 1877.

208. C. Böttinger: Ueber die Einwirkung von Anilin auf Brenztraubensäure.

Mitgetheilt aus dem Laboratorium des Polytechnikums.
(Eingegangen am 25. April.)

Vor Kurzem habe ich in diesen Berichten (S. 362) einige Körper beschrieben, welche ihren Ursprung der Einwirkung von Ammoniak und von Amidoderivaten auf Brenztraubensäure verdanken, und gleichzeitig Versuche in Aussicht gestellt, welche zur Erlangung normal constituirter Derivate ausgeführt werden sollten. Ich hoffte, derartige Körper als Produkte der Reaction von Anilin auf Brenztraubensäure zu gewinnen und habe in der früheren Mittheilung schon auf einige, den Prozess begleitende Umstände aufmerksam gemacht.

Aus Gründen, welche aus dem Nachfolgenden ersichtlich werden, habe ich es indessen vorgezogen, die Einwirkung von Brenztraubensäure auf Anilin in ätherischer, anstatt in alkoholischer Lösung sich vollziehen zu lassen. Zu dem Ende bereitete ich mir ätherische Lösungen von 13.2 Gr Brenztraubensäure und von 27.90 Gr. Anilin und mischte dieselben unter Abkühlen. Die angegebenen Gewichte entsprechen dem Verhältniss von einem Molekül Säure auf zwei Moleküle Base. Es war demnach eine hinreichende Menge der Letzteren vorhanden, um nach der Bildung des Salzes in Wirkung treten zu können.

Die Reaction verläuft unter bedeutender Wärme- und etwas Kohlensäure-Entwickelung. Nach längerem Stehen scheidet die Flüssigkeit kleine Krystalle ab, um welche sich allmählich längere, glänzende Blättchen gruppieren. Die Krystallmasse wurde abfiltrirt, mit Aether gewaschen, zwei Mal mit diesem Reagens ausgekocht und von Neuem damit gewaschen. Das erhaltene Produkt stellte einen schwach gelblichen, glänzenden, krystallinischen Körper dar, dessen ätherische Lösung stark saure Reaction zeigte. Der Körper löst sich mit stark saurer Reaction in lauwarmem Wasser auf, wobei Spuren einer schmierig-häutigen Substanz zurückbleiben. Neben diesem Körper entstehen nur syrupöse Massen, von deren Untersuchung Abstand genommen wurde.

Bemerken will ich übrigens, dass ich auch 13.2 Gr. Brenztraubensäure auf 13.95 Gr. Anilin habe einwirken lassen, also gleiche Molekulargewichte der Substanzen zur Reaction gebracht habe. Die Operation wurde in genau derselben Weise ausgeführt, wie ich dies oben beschrieben habe. Als Reactionsprodukt wurde eine dem früheren Körper in den Eigenschaften ganz entsprechende Substanz gewonnen, welche indessen, wie die Analyse ergab, mit einem an Kohlenstoff reicheren Körper verunreinigt war und nicht weiter untersucht wurde.

Die Analyse des Körpers führte zu folgenden Werthen:

0.2559 Gr. bei 100° getrocknete Substanz lieferten 0.6285 Gr. CO₂,
entspr. 66.98 pCt. C,

0.2559 Gr. bei 100° getrocknete Substanz lieferten 0.1371 Gr. H₂O,
entspr. 5.95 pCt. H,

nochmals mit Aether behandelt:

0.2401 Gr. bei 100° getrocknete Substanz lieferten 0.5831 Gr. CO₂,
entspr. 66.23 pCt. C,

0.2401 Gr. bei 100° getrocknete Substanz lieferten 0.1294 Gr. H₂O,
entspr. 5.98 pCt. H,

0.2527¹⁾ Gr. bei 100° getrocknete Substanz lieferten 0.2852 Gr. Pt,
entspr. 8.00 pCt. N.

Die Werthe stimmen zur Formel C₉H₉NO₂, welche 66.26 pCt. C, 8.58 pCt. N und 5.52 pCt. H verlangt.

Der Körper färbt sich beim Erwärmen auf 114° röthlich und schmilzt bei 122° unter stürmischem Aufschäumen zu einer braun gefärbten Flüssigkeit. Die wässrige Lösung der Substanz entwickelt beim Kochen Kohlensäure. Beim Erkalten der mit lauwarmem Wasser bereiteten Lösung des Körpers scheidet sich zunächst eine bräunlich gefärbte Haut aus, deren Menge sich auch beim Verdunsten der Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur vermehrt. Endlich schießt ein in weissen Blättchen krystallisirender Körper an, welchem indessen die erwähnte Haut zum Theil fest anhaftet. Auf die Besprechung dieser Substanz werde ich noch zurückkommen.

Erhitzt man den trockenen Körper in einer Reagensröhre, so entweicht Kohlensäure, welche sich durch Auffangen in vorgelegtem Barytwasser nachweisen lässt. Doch ist ihre Menge zu unbedeutend, um durch eine glatte Gleichung ausgedrückt werden zu können. Nebeubei entweicht Wasser von saurer Reaction. Die Substanz wird in ein beim Erkalten erhärtendes Harz umgewandelt, welches in

¹⁾ Der Stickstoff entweicht nur zum geringsten Theil als Ammoniak, meist in der Form organischer Basen, den Platindoppelsalze in Aether-Alkohol nicht unlöslich sind. In der That wurden aus dem Filtrat noch 0.42 pCt. N gewonnen, welche nicht in Rechnung gebracht sind.

heissem Wasser schmilzt, aber davon nicht gelöst wird. Auch wässriges Ammoniak vermag dasselbe nicht aufzunehmen. Das Harz wurde nicht weiter untersucht.

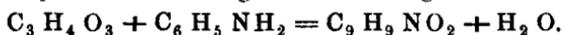
Wie ich bereits erwähnt habe, reagiren die ätherische und wässrige Lösung des analysirten Körpers stark sauer. Durch Zufügen von Barytwasser zur lauwarmen wässrigen Lösung der Substanz, Einleiten von Kohlensäure in dieselbe, Aufkochen, Filtriren und Concentriren der Flüssigkeit wurde ein in weissen Drusen krystallisirendes Salz gewonnen. Dasselbe ist in Wasser indessen so ungemein löslich, dass es nur schwer von der Mutterlauge getrennt werden kann. Das Salz wurde daher mit Alkohol gefällt und nach dem Filtriren u. s. w. bei 120° getrocknet.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gewonnen:

0.3137 Gr. getrockn. Salz liefert 0.1768 Gr. BaSO₄, entspr. 33.13 pCt. Ba.

Der Formel (C₉ H₈ N O₂)₂ Ba würden 29.72 pCt. Ba zukommen. Die Differenz zwischen dem gefundenen und dem verlangten Werth findet in Folgendem eine Erklärung. Durch das Trocknen bei erhöhter Temperatur erleidet das Salz Zersetzung unter Bildung kleiner Mengen von kohlensaurem Barium. Derselbe Körper scheidet sich aus der kochenden wässrigen Lösung des Salzes ab, namentlich wenn die Flüssigkeit mit wenigen Tropfen Barytwasser alkalisch gemacht worden ist. (Die Kohlensäure der Luft ist selbstverständlich abzuhalten.) Durch lange fortgesetztes Trocknen des Salzes bei höherer Temperatur wächst die Menge des kohlen-sauren Bariums derart, dass bei einer Analyse sogar 39.44 pCt. Ba gefunden wurden.

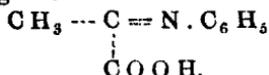
Aus dem Mitgetheilten dürfte hervorgehen, dass die Bildung des beregten Körpers im Sinne folgender Gleichung stattfindet:



Eine bestimmte Erklärung, warum sich unter den beschriebenen Umständen eine freie Säure und nicht deren Salz bildet, vermag ich nicht zu geben. Trägt man nämlich Anilin in die wässrige Lösung von Brenztraubensäure ein, so schwimmt es anfangs oben auf. Bald wird die Base indessen niedergezogen, womit gleichzeitig die Abscheidung eines weissen Körpers erfolgt, welcher rasch von einer harzigen Masse eingehüllt wird. Die Reaction der Flüssigkeit bleibt nach wie vor sauer. Giesst man die über dem Harz stehende wässrige Lösung schnell ab und behandelt ersteres mit Aether, so löst sich ein grosser Theil desselben auf und bleibt ein schwach gelblich gefärbter Körper zurück. Diese Substanz schmilzt bei 121° unter starkem Schäumen und ist demnach identisch mit dem oben beschriebenen Körper. Das Harz löst sich in heissem Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit, welche beim Kochen etwas Kohlensäure entbindet. Trägt man kohlen-saures Natron in die heisse wässrige

Lösung des Harzes ein, so entweicht Kohlensäure unter Abscheidung einer unbeträchtlichen Menge Oel.

Nach alledem dürfte klar sein, dass bei der Einwirkung von Anilin auf Brenztraubensäure gewisser Maassen ein Kampf stattfindet, zwischen den durch die Namen Säure und Keton ausgedrückten Eigenschaften, in dessen Verlauf sich die bindende Kraft des Letzteren als die Mächtigere ausweist. Betrachtet man die Brenztraubensäure als Ketonsäure, so wird man geneigt sein, die Natur des beschriebenen Körpers durch folgendes Schema auszudrücken:



Ein wahrhaft befremdendes Verhalten zeigt der Körper gegen Wasser. Schon oben habe ich mitgeteilt, dass die in gelinder Wärme bereitete wässrige Lösung der Substanz beim Verdunsten zunächst kleine Mengen einer harzigen Haut ausscheidet und dass erst nach längerem Stehen derselben die Krystallisation eines weissen Körpers erfolge, welchem indessen jene Haut fest anhafte. Eine mechanische Trennung der Substanzen habe ich versucht, jedoch ohne günstigen Erfolg zu gewinnen. Auch durch Benutzen der verschiedenartigen Löslichkeit der Substanzen in warmem Wasser gelangte ich nicht zum Ziel. Bei je höherer Temperatur die Lösung bereitet ist, um so mehr Haut scheidet sich ab. Letztere löst sich allerdings leicht in Aether-Alkohol auf, aber auch mit Anwendung dieses Hilfemittels konnte ich den krystallisirten Körper nicht rein gewinnen. So musste ich mich denn begnügen, die Substanz in nicht ganz reinem Zustand zu untersuchen. Der Körper ist eine starke Säure, welche sich beim Erhitzen auf 218° C. zu bräunen beginnt und sich lehaft ohne wahrnehmbares Schmelzen bei ca. 235° C. zersetzt. Zwischen Uhrgläsern erhitzt, sublimiren unter Hinterlassung von viel Kohle weisse, verästelte Nadeln, welche sich in Wasser leicht zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit lösen. Beim Erhitzen zeigen die Nadeln das Verhalten der Muttersubstanz, d. h. sie beginnen bei 220° braun zu werden und zersetzen sich bei 240° lebhaft.

Bei der Analyse lieferte der Körper folgende Zahlen:

0.1382 Gr. Substanz lieferten 0.3439 Gr. CO₂, entspr. 67.86 pCt. C
 - - - - - 0.0684 - H₂O - 5.49 - H.

Mit Aether-Alkohol gereinigte Säure:

0.1468 Gr. Substanz lieferten 0.3606 Gr. CO₂, entspr. 66.99 pCt. C
 - - - - - 0.0690 - H₂O - 5.30 - H.

Diese Zahlen entsprechen der Formel C₉ H₉ N O₂, welche verlangt C = 66.26 pCt., H = 5.54 pCt.

Das Barytsalz der Säure wurde analog der früher erwähnten Weise bereitet. Dasselbe scheidet sich beim Eindampfen der wässe-

rigen Lösung in der Form von krystallinischen Massen ab, welche sich in kaltem Wasser nur schwer lösen. Schön krystallisirt konnte ich es nicht erhalten. Bei der Analyse lieferten:

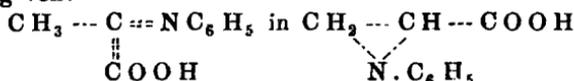
0.4052 Gr. Substanz (getrockn. bei 135°) 0.1978 BaSO₄, entspr. 28.70 pCt.

Das Salz erleidet weder beim Erhitzen auf höhere Temperatur (160°), noch beim Kochen der mit Barytwasser versetzten Lösung Zersetzung.

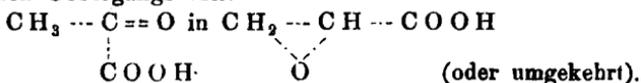
Die Formel (C₉ H₈ N O₂)₂ Ba würde allerdings 29.72 pCt. Ba verlangen. In Anbetracht indessen, dass ich die Substanz in nicht vollkommen reinem Zustand erhalten habe, kann diese Differenz nicht befremden. Bei weniger reinen Salzen habe ich sogar nur 26.00 pCt. und 26.32 pCt. Barium gefunden.

Das Mitgetheilte dürfte hinreichen, um auch dem zuletzt beschriebenen Abkömmling der Brenztraubensäure die empirische Zusammensetzung C₉ H₉ N O₂ zu sichern.

Es wirft sich demnach die Frage auf, in welcher Weise der Uebergang der einen Substanz in die andere von statten geht. Die Annahme (geometrischer) physikalischer Isomerie kann in diesem Fall nicht als Hilfsmittel zur Erklärung herangezogen werden, sondern es bleibt nur die Wahl, an Polymerie zu denken oder einen etwaigen Uebergang von:



in's Auge zu fassen. In der letzteren Auffassung liegt der Gedanke eines möglichen Uebergangs von:



So wenig vorstehende Arbeit abgeschlossen ist, sehe ich mich doch zu dieser vorläufigen Mittheilung genöthigt, da ich in der nächsten Zeit mit vielerlei anderen Untersuchungen beschäftigt bin und ich mir doch das Arbeitsfeld reserviren wollte.

Darmstadt, den 23. April 1877.

209. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 26. April.)

XL. Crotaconsäure: Ein neues Isomeres der Itaconsäure etc.

Die zweibasische Säure, welche durch Einwirkung von Cyankalium auf Chlorcrotonsäureäther neben Tricarallylsäure entsteht, habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dunin von Wsowicz einem