

knappen Angaben über die entsprechende Base und deren Salze füge ich Folgendes bei. Die freie Base ist bei gewöhnlicher Temperatur ein schweres, isonitrilartig riechendes Oel, welches in Wasser in allen Verhältnissen sich löst. Die wässriger Lösung, welche ohne Zersetzung der Base längere Zeit gekocht werden kann, reagirt stark alkalisch und giebt mit den Salzlösungen der schweren Metalle gefärbte Niederschläge. An der Luft zieht die Base Kohlensäure an und bildet ein in stabförmig aneinander gesetzten Täfelchen krystallisirendes Carbonat. Das Chlorhydrat ähnelt in seinen Formen dem Jodid, doch ist es, ebenso wie das in Nadeln krystallisirende schwefelsaure Salz ungemein zerfliesslich. Das Benzoat bildet weisse, centrisch gruppirte Nadeln, die sich in Alkohol und Wasser sehr leicht, in Aether fast nicht lösen. Ein Quecksilberchloriddoppelsalz scheidet sich aus concentrirten Lösungen in derben, durchsichtigen Prismen ab; die kurzen, dicken Säulen des Goldchloriddoppelsalzes $(\text{CH}_3)_3\text{S Au Cl}_4$ lösen sich sehr leicht in Wasser. Das Platinsalz $[(\text{CH}_3)_3\text{S Cl}] \text{Pt Cl}_4$ krystallisirt nach Cahours und Schoeller in Prismen; ich habe dasselbe beim Erkalten der wässrigen Lösung in sehr schön ausgebildeten Combinationen von Würfel und Octaëder erhalten. Die Untersuchung der bei dieser Reaction auftretenden Nebenprodukte ist noch nicht abgeschlossen.

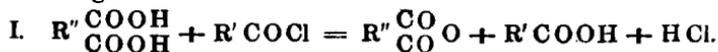
474. R. Anschütz: Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf zweiatomige, zweibasische Säuren.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 1. November.)

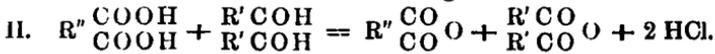
Im weiteren Verlauf meiner Untersuchungen ergab sich, dass siedendes Acetylchlorid auf eine Reihe von zweibasischen Säuren ohne alle Wirkung bleibt. So widerstanden z. B. Isobernsteinsäure, gewöhnliche Bibrombernsteinsäure, Fumarsäure, Terephtalsäure hartnäckig diesem Reagenz. Leicht dagegen gelang es durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Camphersäure das bei 216—217° schmelzende Camphersäureanhydrid zu erhalten, während wasserfreie, sublimirte Oxalsäure unter CO- und CO₂-Entwicklung vollständig zerstört wurde.

Aehnlich wie Acetylchlorid werden wohl überhaupt die Chloride einbasischer Säuren auf die Hydrate zweiatomiger, zweibasischer Säuren wirken und wenn man die früher ¹⁾ von mir für einen speciellen Fall aufgestellte Gleichung verallgemeinert, so verläuft der chemische Process folgendermaassen:



¹⁾ Diese Berichte X, 325.

Es war jedoch auch denkbar, dass bei Anwendung (wie bei den seither beschriebenen Reactionen) von überschüssigem Säurechlorid gleichzeitig beide Wasserstoffatome der zweibasischen Säure entzogen wurden und neben dem Anhydrid der zweibasischen Säure sich das Anhydrid der einbasischen Säure nach der Gleichung bildete:



Im letzteren Falle verlief die Reaction analog einer von Gerhardt¹⁾ gefundenen Zersetzung des Bikaliumoxalates durch Benzoylchlorid, bei der neben Chlorkalium Benzoësäureanhydrid entsteht unter CO- und CO₂-Entwicklung. Schliesslich war es möglich, dass sowohl nach Gleichung I als nach Gleichung II die Anhydridbildung erfolgte.

Um diese Frage durch den Versuch zu entscheiden, mussten Bedingungen aufgefunden werden, unter denen die Entstehung des Anhydrids der einbasischen Säure vermittelt werden konnte. Bei Verwendung von wasserfreier Oxalsäure eliminirte sich das Anhydrid der zweibasischen Säure im Laufe der Reaction. Acetylchlorid war ausgeschlossen, denn nach Linnemann²⁾ und Kanonnikoff und Saytzeff³⁾ wirken die Chloride einbasischer Fettsäuren auf die gleichnamigen Säuren unter Anhydridbildung ein schon bei der Temperatur des Siedepunktes des Chlorides. Benzoylchlorid dagegen reagirt erst bei hoher Temperatur und unter Druck auf Benzoësäure, wovon ich mich durch einen Versuch überzeugt habe. Gleiche Moleküle Benzoylchlorid und Benzoësäure in einer zugeschmolzenen Röhre 12 Stunden auf 160—220° erhitzt, setzten sich nur theilweise um, so dass etwa 50 pCt. Benzoësäureanhydrid gebildet wurde.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf sublimirte, wasserfreie Oxalsäure (Siedepunkt des Benzoësäureanhydrides).

3 Gr. sublimirte Oxalsäure in 12 Gr. Benzoylchlorid eingetragen, lösten sich bei einer Temperatur von 50—60° unter gleichmässiger Gasentwicklung auf. Bei der Rectification der klaren Lösung ging anfangs ein Gemenge von Benzoësäure und Benzoylchlorid, später reines Benzoësäureanhydrid, fast 80 pCt. der theoretischen Ausbeute, über. Der Versuch lehrt also, dass bei Anwendung eines Ueberschusses von Säurechlorid sich weitaus der grösste Theil der auf einander reagirenden Körper nach Gleichung II zersetzen.

Bei Gelegenheit des eben beschriebenen Versuches sah ich mich veranlasst, den Siedepunkt des Benzoësäureanhydrids neu zu bestimmen, der in den mir zugänglichen Lehrbüchern der organischen Chemie zu niedrig, aber übereinstimmend zu 310° angegeben ist. Diese Angabe

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 37, 309

²⁾ Annalen 161, 179.

³⁾ Annalen 185, 191.

rührt wohl ursprünglich von Gerhardt¹⁾ her, der sie selbst nur für ungefähr richtig erklärt. Ich beobachtete den Siedepunkt bei 347° das Quecksilber des Thermometers bei weitem nicht ganz in Dampf gehüllt und ganz in Dampf bei 360°.

Einwirkung von Succinylchlorid auf Bernsteinsäure.

Zur Uebertragung der Reaction von Linnemann auf zweibasische Säuren wurden gleiche Moleküle Succinylchlorid und Bernsteinsäure (letztere durch Umkrystallisiren von roher Bernsteinsäure aus Eisessig dargestellt) in einer geschlossenen Röhre mehrere Stunden auf 110° bis 120° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwichen unter starkem Drucke Ströme von Salzsäure. Die zurückgebliebene Krystallmasse schmolz bei 117°, war also fast reines Bernsteinsäureanhydrid. Die Reaction war offenbar eine sehr vollständige und scheint überhaupt leichter einzutreten als man seither annahm. So halte ich es für sehr wahrscheinlich, dass die Bildung von Trichloressigsäureanhydrid aus Trichloressigsäure und Phosphorchlorür, von Buckney und Thomson²⁾ gefunden, veranlasst wird durch die Einwirkung von zunächst gebildeten Trichloracetylchlorür auf überschüssige Trichloressigsäure. Die Möglichkeit dieser Interpretation habe ich durch den Versuch erwiesen, es gelang mir aus Trichloracetylchlorür und Trichloressigsäure eine nicht unerhebliche Menge von Trichloressigsäureanhydrid zu erhalten. Auch der Versuch von Buckney und Thomson wurde wiederholt und bis auf die Ausbeute, die ich nicht 2, sondern 11 pCt. hoch fand, kann ich alle Angaben bestätigen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzoëssäure, Bernsteinsäure, Phtalsäure, Camphersäure.

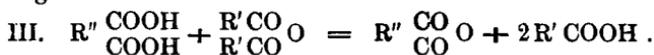
Bei der Reaction von Linnemann wirkte jedesmal auf die Säure das zugehörige Säurechlorid. Der Versuch auf Benzoëssäure z. B. Acetylchlorid wirken zu lassen, ergab kein glattes Resultat. Der Röhreninhalt roch stark nach Benzoylchlorid, es hatte also theilweise ein directer Austausch von OH gegen Cl stattgefunden. Die vorhandenen Anhydride konnten verschiedenen Reactionen ihre Entstehung verdanken. Ersetzt man das Acetylchlorid durch Essigsäureanhydrid und erhitzt längere Zeit im geschlossenen Rohr auf 220° im Maximum, so wird bei der Rectification Benzoëssäureanhydrid erhalten (etwa 50 pCt.).

Insofern die Anhydride einbasischer Säuren das Bestreben haben in die zugehörigen Säurehydrate überzugehen, also Wasser entziehend zu wirken, ist ihre Reactionsweise ganz ähnlich der der Säurechloride.

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 37, 303.

²⁾ Diese Berichte X, 698.

Es war zu erwarten, dass das Essigsäureanhydrid auf die oben genannten zweibasischen Säuren Anhydride bildend nach der allgemeinen Gleichung:



einwirken würde. Was die Ausführung der Versuche anbelangt, so wurde die betreffende zweibasische Säure mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden auf 120 — 150° erhitzt. Dieses Verfahren empfiehlt sich einmal um Verlust an Material zu vermeiden, dann wegen der im Vergleich zum Acetylchlorid doch viel geringeren Neigung des Essigsäureanhydrides Wasser anzuziehen. Hat man nicht zu viel des letzteren Körpers angewandt, so werden die Anhydride der zweibasischen Säuren nach dem Erkalten der Röhren häufig in prachtvollen Krystallen erhalten. Es wurde auf diesem Wege dargestellt:

- | | |
|---------------------------|-----------------------------------|
| 1) Diphensäureanhydrid | Schmp. 211 — 212° (sublimirt gut) |
| 2) Bernsteinsäureanhydrid | - 118° |
| 3) Phtalsäureanhydrid | - 127° |
| 4) Camphersäureanhydrid | - 216 — 217°. |

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Bibrombernsteinsäure.

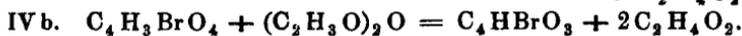
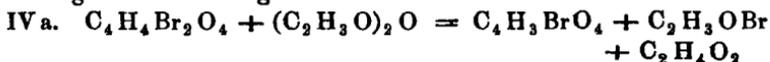
Wie oben erwähnt war siedendes Acetylchlorid auf gewöhnliche Bibrombernsteinsäure ohne merkliche Einwirkung geblieben. Ersetzt man das Acetylchlorid durch Essigsäureanhydrid und erhitzt etwa 12 Stunden auf 120—130° im geschlossenen Rohr, so erhält man eine leicht braun gefärbte, klare Lösung, die beim Zusammentreffen mit der Luft stark raucht und einen die Respirationsorgane ungemein angreifenden Geruch besitzt. Durch fractionirte Destillation gelingt es leicht die bei 80° ins Sieden gerathende Flüssigkeit in drei Theile zu spalten:

- 1) Acetylbromür,
- 2) Essigsäure mit etwas Essigsäureanhydrid,
- 3) Monobrommaleinsäureanhydrid.

Dass die letzte Fraction von 205—215° wesentlich aus Monobrommaleinsäureanhydrid bestand, wurde durch den Schmelzpunkt 125—126° der beim Stehen des Anhydrides an feuchter Luft gebildeten weissen Krystallmasse von Monobrommaleinsäure nachgewiesen. Die so erhaltene Monobrommaleinsäure stimmt in ihren Eigenschaften vollständig überein, mit der von Kekulé¹⁾ durch Kochen einer wässrigen Lösung von bibrombernsteinsaurem Barium erhaltenen Säure. Das Essigsäureanhydrid hatte demnach offenbar nicht nur wasser-, sondern

¹⁾ Annalen Suppl. I, 364.

auch bromwasserstoffabspaltend gewirkt und zwar spricht vieles dafür, dass erst unter Bromwasserstoffabspaltung Monobrommaleinsäure entstand, die durch Wasserverlust in ihr Anhydrid übergang nach folgenden Gleichungen:



Der Siedepunkt des Monobrommaleinsäureanhydrides wurde bei 215° beobachtet, das Quecksilber des Thermometers ganz in Dampf gehüllt. Das benutzte Thermometer zeigte in siedendem Naphtalin eine Temperatur von 219° an.

In Folge der eben beschriebenen Beobachtungen schien es mir vom Interesse zu sein, die Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf die Isobibrombernsteinsäure zu studiren, die im Gegensatz zur gewöhnlichen Bibrombernsteinsäure ein Anhydrid bildet, leicht Bromwasserstoff abspaltet und beim Kochen mit Wasser in Isobrommaleinsäure übergeht. Maleinsäure, aus der Kekulé¹⁾ durch Addition von Brom die Isobibrombernsteinsäure zuerst gewann, stand mir nicht zu Gebot. Doch schien es durchaus nicht unmöglich durch Anlagerung von Bromwasserstoff an die Monobrommaleinsäure, die jetzt so leicht zugänglich war, zu der gewünschten Isobibrombernsteinsäure zu gelangen. Ueber die mit der letzteren Säure erhaltenen Resultate werde ich erst berichten, wenn ich auch die Monobrombernsteinsäure und die gebromten Brenzweinsäuren mit Essigsäureanhydrid behandelt haben werde. Jedenfalls kann man aus Monobrommaleinsäure unter den geeigneten Bedingungen direct Isobibrombernsteinsäure erhalten.

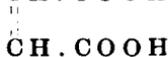
Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Monobrommaleinsäureanhydrid.

Uebergießt man 1 Vol. Monobrommaleinsäureanhydrid mit 4 Vol. rauchender Bromwasserstoffsäure, so trübt sich die anfangs klare Lösung bald, es entsteht in der Kälte bei nicht zu langer Einwirkung gewöhnliche Bibrombernsteinsäure neben Isobrommaleinsäure. Bei erhöhter Temperatur oder wie es scheint bei sehr langem Stehen erhält man die beiden Bibrombernsteinsäuren nebeneinander, einmal war sogar, als im geschlossenen Rohr lange Zeit im Wasserbade erhitzt wurde, fast nur die gewöhnliche Bibrombernsteinsäure gebildet worden. Ueber die quantitativen Verhältnisse dieser Reaction, sowie über die Addition von Brom an Monobrommaleinsäureanhydrid, wird später genau referirt werden. Eine Beobachtung will ich hier noch erwähnen, die ich zufällig machte. Bei einer

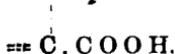
¹⁾ Annalen Suppl. II, 87.

Schmelzpunktbestimmung der Isobrommaleinsäure war aus Unvorsichtigkeit die Temperatur auf 200° gestiegen. Aus den Schmelzpunktröhrchen hatte sich die Substanz vollständig verflüchtigt. Zur Schmelzpunktbestimmung war der von G. Schultz und mir beschriebene Apparat benutzt worden, der es erlaubte, mit Leichtigkeit zu constatiren, dass die Isobrommaleinsäure bei höherer Temperatur in Monobrommaleinsäure resp. Monobrommaleinsäureanhydrid und Wasser übergeht. Nach diesen Versuchen bin ich sehr geneigt, wie Fittig¹⁾ schon vermuthete, die Isobrommaleinsäure als Monobromfumarsäure anzusehen. Denn nicht nur geht sie beim Erhitzen in die entsprechende Monobrommaleinsäure über, sondern nach den Resultaten der Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Monobrommaleinsäureanhydrid addirt sie Bromwasserstoff unter Bildung von Isobrombernsteinsäure, aus der sie früher zuerst erhalten wurde. Die Vermuthung, dass man die Isobrombernsteinsäure unter geeigneten Bedingungen durch rauchende Bromwasserstoffsäure in die gewöhnliche Dibrombernsteinsäure überführen kann, werde ich durch das Experiment zu bestätigen suchen.

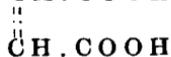
Die zuletzt mitgetheilten Beobachtungen haben mich zu Betrachtungen geführt, deren Grundzüge schon an dieser Stelle zu skizziren erlaubt sein möge, einmal, weil ich hoffe dadurch einen Beitrag zu der kürzlich wieder in Discussion gezogenen Frage über die Constitution der Fumarsäure und Maleinsäure zu liefern und dann, weil meine Anschauungen von den neuerdings von Fittig²⁾ gegebenen abweichen. Von Fittig sind vorgeschlagen für Fumarsäure die Formel:



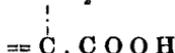
und für Maleinsäure die Formel:



Will man überhaupt, so lange sie umgangen werden können, Formeln mit freien Affinitäten zulassen, so glaube ich, dass man jedenfalls der Maleinsäure die Formel:



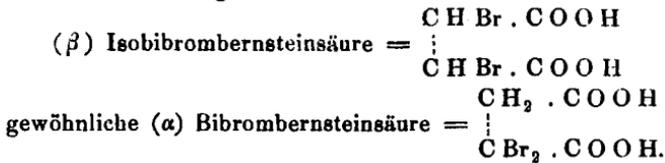
und nicht



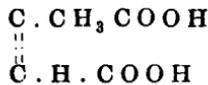
¹⁾ Annalen 188, 101.

²⁾ L. z. S. 100.

wird zuschreiben müssen. Dann ergeben sich für die beiden **Bibrombernsteinsäuren** die umgekehrten Formeln:



Nach der Entstehung, der Beständigkeit, überhaupt dem gesammten chemischen Verhalten muss der gewöhnlichen Bibrombernsteinsäure eine perbromirte CH_2 -Gruppe zugesprochen werden, während bei der Isobibrombernsteinsäure allen Eigenschaften nach die zwei Bromatome an verschiedenen Kohlenstoffatome stehen. Eine detaillirte Darlegung der Gründe für die Ansicht, dass die Eigenschaften der Maleinsäure, Bibrombernsteinsäure und Isobibrombernsteinsäure diese Vertauschung der Formeln fordern, sowie der Nachweis, dass mit den neuen Formeln sich alle Reactionen ebenso gut erklären lassen, als mit den von Fittig befürworteten, sollen an anderer Stelle gebracht werden, da sie mir nicht in den Rahmen dieser Mittheilung zu passen scheinen. Bei der grossen Analogie, die Fumarsäure und Maleinsäure mit Mesaconsäure und Citraconsäure zeigen, wird man auch der Citraconsäure, die der neuen Maleinsäureformel entsprechende Formel:



beilegen müssen, was dazu führen würde in der Mesabibrombernsteinsäure zwei an einem Kohlenstoffatom stehende Bromatome und in der Citrabibrombrenzweinsäure zwei an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehende Bromatome anzurechnen.

Ich habe das Studium der Bromwasserstoffadditionen an die einfach gebromten Säuren $\text{C}_5\text{H}_5\text{BrO}_4$, begonnen, sowie eine Untersuchung der bei der Bereitung der gewöhnlichen Bibrombernsteinsäure entstehenden Nebenprodukte. Denn sollten die von Kekulé¹⁾ als Meta- und Parabrommaleinsäure beschriebenen Säuren wahre Substitutionsprodukte der Maleinsäure sein, so wäre damit allen Speculationen über die Constitution dieser Säure vorläufig die Spitze abgebrochen.

Bonn, 28. October 1877.

¹⁾ Annalen 180, 1.