

482. A. Ladenburg und L. Rügheimer: Synthese der Tropasäure.
(Eingegangen am 8. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer Mittheilung über „Künstliche Bildung der Tropasäure“¹⁾ haben wir gezeigt, dass es gelingt, Hydratropasäure, Atrolactinsäure, Atropasäure und Tropasäure der Reihe nach in einander überzuführen. Zur Vollendung der Synthese der Tropasäure erübrigte die synthetische Darstellung einer der drei erstgenannten Säuren. Nach vielen vergeblichen, zu diesem Zwecke angestellten Versuchen ist uns jetzt endlich der Aufbau der Atropasäure gelungen.

Wir gingen vom Dichloräthylbenzol, $C_6H_5CCl_2CH_3$, aus, welches man durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Acetophenon erhalten kann. Friedel, der diese Reaktion zuerst studirte, hat gezeigt, dass, wenn man bei diesem Process erwärmt und schliesslich destillirt, als Hauptprodukt Monochlorstyrol entsteht. Um die Bildung des letzteren möglichst zu vermeiden, gaben wir Acetophenon in Portionen von 5 g zu etwas weniger Phosphorchlorid als die Gleichung $C_6H_5COCH_3 + PCl_5 = C_6H_5CCl_2CH_3 + POCl_3$ verlangt, kühlten mit Wasser, so lange noch in der Kälte Einwirkung sichtlich war, und erwärmten erst dann nach und nach bis 40^0 , bei welcher Temperatur der Process zu Ende geführt werden kann, ohne dass grössere Mengen Salzsäure abgespalten werden. Nachdem alles Phosphorsuperchlorid gelöst ist, wird das Produkt in kaltes Wasser eingetragen und mit diesem zur vollständigen Zerstörung des Phosphoroxychlorids 24 Stunden in Berührung gelassen. Hierauf wird das Oel getrennt, mit Wasser wiederholt gewaschen und so verwendet.

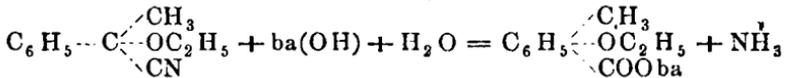
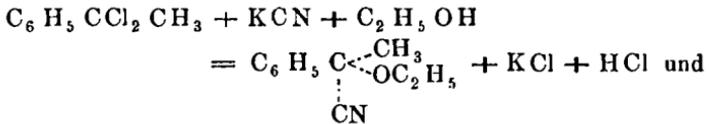
Das aus je 20 g Acetophenon gewonnene Chlorid trugen wir, mit etwas Alkohol gemischt, in eine Lösung von 16 g Cyankalium in 160 g 50 procentigen Alkohol ein. Wir liessen 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen; es setzte sich Chorkalium ab und trat starker Blausäuregeruch auf. Wir erwärmten sodann einige Stunden gelinde und destillirten schliesslich den Alkohol auf dem Wasserbade ab. Der Rückstand wurde mit Wasser verdünnt und mit viel überschüssigem Barythydrat durch 8 stündiges Kochen zerlegt. Dann wurde filtrirt, mit Salzsäure angesäuert, nach dem vollständigen Erkalten nochmals von dem ausgeschiedenen Oele abfiltrirt und die Lösung mit viel Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wurde mit kohlen saurem Natron erwärmt, und die alkalische Lösung durch Filtration von einer geringen Menge einer flüssigen Ausscheidung befreit. Sie lässt beim Ansäuern ein Oel fallen, welches bald krystallinisch erstarrt. Man filtrirt diese Kry-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 373.

stalle ab, reinigt sie durch Abpressen und schliesslich durch Krystallisation aus den über 100° siedenden Antheilen des käuflichen Ligroins. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren zeigen sie den Schmelzpunkt 59.5—62°, der sich bei nochmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel nicht mehr verändert. Die Säure krystallisirt in kleinen Säulen und ist in Wasser, namentlich in heissem, ziemlich löslich.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen, 68.28 pCt. C, 7.11 pCt. H, passen zur Formel einer äthylirten Atrolactinsäure oder Tropasäure, welche verlangt: 68.05 pCt. C, 7.22 pCt. H.

Da sie sich nach den Gleichungen:



gebildet haben muss, so müsste sie nach der von uns in der oben citirten Abhandlung ausgesprochenen Ansicht über die Constitution der Tropasäure und Atrolactinsäure äthylirte Atrolactinsäure sein; doch behalten wir uns die thatsächliche Entscheidung dieser Frage vor.

Wir haben früher gezeigt, dass sich Atrolactinsäure durch Behandeln mit Salzsäure in Atropasäure überführen lässt. Noch leichter gelingt die Umwandlung der äthylirten Säure in Atropasäure durch dasselbe Reagenz. Man übergiesst 1 Th. der Säure mit der 50fachen Menge concentrirter Salzsäure (3 Vol. rauchende Säure vom spec. Gew. 1.19 und 1 Vol. Wasser) und erhitzt langsam zum Kochen. Dieses wird solange fortgesetzt, bis die in der Hitze geschmolzene Säure eben vollständig in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten scheidet sich ein farbloses Oel ab, welches alsbald in den charakteristischen Formen der aus Wasser krystallisirenden Atropasäure erstarrt. Die Säure zeigte nach dem Abfiltriren und Trocknen den Schmelzpunkt 103—107°. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, aus dem sie in grossblättrigen Krystallen ausfiel, die ganz das Aussehen und den Glanz der aus Tropasäure dargestellten Atropasäure besaßen, schmolz sie bei 105.5—107.5°; Kraut¹⁾ giebt als Schmelzpunkt der Atropasäure 106.5° an.

Die Analyse lieferte:

	Gefunden	Berechnet
C	73.31 pCt.	72.98 pCt.
H	5.55 -	5.41 -

¹⁾ Ann. 133, 93.

Bei längerem Kochen mit Wasser geht unsere Säure in Isotropasäure über. Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, dass wir Atropasäure in Händen haben.

Bereits früher ¹⁾ haben wir gezeigt, dass es gelingt, an die Atropasäure unterchlorige Säure anzulagern und so eine gechlorte Säure zu erhalten, welche bei der Reduktion Tropasäure liefert. Es ist somit durch diese Untersuchungen das Problem der Synthese der Tropasäure gelöst.

483. Lothar Meyer: Zur Geschichte der periodischen Atomistik.
(Eingegangen am 2. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wider mein Erwarten hat meine, S. 259 dieser Berichte abgedruckte, wie ich glaubte, sehr objektiv gehaltene Note eine heftige Entgegnung des Hrn. Mendelejeff hervorgerufen ²⁾. Um diese schon zu langen Erörterungen nicht noch weiter auszudehnen, bemerke ich darauf nur folgendes.

Was ich im December 1869 über die Periodicität der Eigenschaften schrieb, hatte ich gefunden, bevor mir der in demselben Jahre in der Zeitschrift für Chemie veröffentlichte Auszug aus Hrn. Mendelejeff's Arbeit zu Gesichte kam. Natürlich aber habe ich nur das für mich in Anspruch genommen, was dieser nicht enthielt und was mir an ihm der Verbesserung bedürftig schien. Hr. Mendelejeff giebt nun an, dass seine damaligen in russischer Sprache erschienenen Abhandlungen alles das enthalten haben, was ich verbesserte und hinzufügte, und macht mir zum Vorwurfe, dass ich mir nicht seine Originalabhandlungen verschafft habe. Mir aber scheint es eine zu weit gehende Forderung, dass wir deutschen Chemiker, ausser den in germanischen und romanischen, auch noch die in slavischen Sprachen erscheinenden Abhandlungen lesen und die deutschen Berichte über ihren Inhalt auf ihre Genauigkeit prüfen sollen.

Ferner findet Hr. Mendelejeff meinen Ausspruch, er hätte in seiner 1871 in Liebig's Annalen veröffentlichten Abhandlung meine in derselben Zeitschrift 1870 erschienene citiren sollen, ganz unge-rechtfertigt. Ich bleibe der Ansicht, dass er sie hätte erwähnen sollen, selbst wenn sie nicht einmal soviel enthielt, wie er, nach seiner jetzigen Angabe (S. 1801 dieser Berichte) in einer früheren russischen Publikation in ihr als nützlich anerkannte. Er hätte damit sich selbst den bösen Schein, mich geflissentlich zu ignoriren, und urs beiden

¹⁾ Diese Berichte XIII. 376.

²⁾ Diese Berichte 1769.