

lichere Quantität einer wie Pyrrol sich verhaltenden Flüssigkeit, als bei den niederen Homologen, als Hauptprodukt aber einen zwischen 250—255° siedenden Antheil, der nicht erstarrte und jedenfalls eine neue Base enthielt. Da eine Reinigung derselben vom beigemengten unveränderten Oxalpropylin jedoch nicht erzielt werden konnte, so liess sich aus der Analyse eine Formel mit Sicherheit nicht berechnen. (Gefunden: C 67.06 u. 66.96; H 9.47 u. 9.44; N 23.43 pCl.)

Wir veröffentlichen diesen Abschnitt unserer Versuche jetzt, weil es längere Zeit dauern wird, ehe das nöthige Material zu neuen Versuchen wieder beschafft ist, die sich dann wesentlich auf eine Untersuchung der bei der Oxydation der chlorfreien Oxaline entstehenden Produkte richten sollen.

84. L. Rügheimer: Ueber Phenylbernsteinsäure.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 25. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Einwirkung von Cyankalium auf Dichloräthylbenzol ($C_6H_5CCl_2CH_3$) in alkoholischer Lösung und nachheriges Zersetzen des entstehenden Nitrils mit Barytwasser haben Ladenburg und ich¹⁾ eine Säure erhalten, welche wir — gemäss unserer Ansicht über die Struktur der Atrolactinsäure — Aethylatrolactinsäure nannten. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure ging dieselbe in Atropasäure über.

Versuche, durch Behandeln des Friedel'schen Chlorstyrols ($C_6H_5CCl = CH_2$) mit Cyankalium direkt das Nitril der Atropasäure zu gewinnen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Ich konnte nach dem Verseifen des Reaktionsproduktes mit Barytwasser Atropasäure nicht nachweisen; hingegen gelang es mir, bei diesem Versuche eine andere Säure — die Phenylbernsteinsäure zu isoliren.

Je 4g Chlorstyrol wurden mit $2\frac{1}{2}$ g Cyankalium und 25g Alkohol in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Erst gegen 200° trat sichtlich Einwirkung ein. Ich erhitze 10 Stunden und liess dabei die Temperatur langsam von 200 — 220° steigen. Vom Röhreninhalt wurde hierauf der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit starkem Barytwasser 24 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess nach dem Abdestilliren eine feste, mit etwas Oel durchtränkte, krystallisirte Säure. Es zeigte sich bald, dass diese Atropasäure nicht sein konnte. Sie war fast unlöslich in Benzol und konnte durch Abwaschen mit solchem leicht vom Oel ge-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2041.

trennt und vollkommen farblos erhalten werden. Leider hatte sie sich nur in geringer Menge gebildet. Um über ihre Natur Anhaltspunkte zu gewinnen, stellte ich das Silbersalz dar, welches man durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer mit Ammoniak neutralisirten wässrigen Lösung als in Wasser fast unlösliche Flocken erhält. Es wurde zur Reinigung einige Male mit heissem und öfter mit kaltem Wasser ausgewaschen und sodann analysirt. Es enthielt 52.43 pCt. Silber. Diese Zahl passt zur Formel des Silbersalzes einer Phenylbernsteinsäure, welches 52.93 pCt. verlangt. Für Phenylbernsteinsäure sprechen auch die nach dem vollständigen Reinigen der Säure durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure, aus Wasser und aus Aceton bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$
C	61.35	61.85 pCt.
H	5.61	5.16 -

Die Bildung einer Phenylbernsteinsäure bei dem oben beschriebenen Prozesse glaubte ich Anfangs darauf zurückführen zu sollen, dass dem angewandten Chlorstyrol wohl noch kleine Mengen von Dichloräthylbenzol beigemischt waren, welches, wie leicht verständlich ist, zur Bildung des Nitrils einer Phenylisobernsteinsäure Veranlassung geben konnte. Ich hatte das Chlorstyrol gewonnen, indem ich Phosphorsuperchlorid auf Acetophenon einwirken liess, auf dem Wasserbade erwärmte, bis nur noch Spuren von Salzsäure entwichen und sodann zur Zersetzung des Phosphoroxchlorids in Wasser eintrug. Das sich hierbei ausscheidende Oel wurde nach dem Trocknen destillirt und der von 185 — 195° siedende Antheil zur Reaktion benutzt.

Nachdem jedoch Ladenburg und ich¹⁾ die Einwirkung von alkoholischem Cyankalium auf Dichloräthylbenzol bei niederer Temperatur studirt hatten, schien mir ein so gänzlich verschiedener Verlauf der Reaktion bei höherer Temperatur unwahrscheinlich. Es schien mir wahrscheinlicher, dass die Bildung des Nitrils der Phenylbernsteinsäure darauf zurückzuführen sei, dass vom Chloride sich abspaltende Salzsäure aus dem Cyankalium Blausäure in Freiheit setzt, diese sich an das Chlorstyrol anlagert, während gleichzeitig oder nachträglich Ersatz des Chlors durch Cyan stattfindet. In dem einen Falle würde also der Process nach der Gleichung



verlaufen, im anderen nach der folgenden:



¹⁾ Diese Berichte XIII, 2041.

War die erste Gleichung der richtige Ausdruck für den Verlauf der Reaktion, so musste offenbar das Nitril einer Phenylisobernsteinsäure entstehen, während nach der zweiten die Bildung des Nitrils der Phenylbernsteinsäure wahrscheinlicher war.

Da die geringe Menge der mir zur Verfügung stehenden Säure nach den oben beschriebenen Versuchen bis auf einen kleinen Rest bereits aufgebraucht war, die Beschaffung grösserer Quantitäten zu einem eingehenderen Studium bei der sehr schlechten Ausbeute höchst mühevoll gewesen wäre, so entschloss ich mich, um über ihre Natur Aufklärung zu erhalten, die Phenylbernsteinsäure auf einem Wege darzustellen, welcher sichere Schlüsse über ihre Constitution zulässt.

Ich liess auf Phenylbromessigäther ($C_6H_5CHBrCOOC_2H_5$) Natriumacetessigäther in absolut alkoholischer Lösung einwirken; die beiden Körper reagiren sehr leicht unter Abscheidung von Bromnatrium. Nachdem durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade der Process zu Ende geführt ist, trägt man in Wasser ein. Es scheidet sich ein Oel ab, welches bald krystallinisch erstarrt. Da der Verlauf derartiger Synthesen mit Hilfe des Acetessigäthers an zahlreichen Beispielen, namentlich von Wislicenus und seinen Schülern, studirt ist, so glaubte ich, von einer Analyse dieses Körpers absehen und mit Sicherheit annehmen zu dürfen, dass derselbe nichts anderes als Phenylacetbernsteinsäureäther ist. Ich habe ihn daher ohne weitere Reinigung nach dem Abfiltriren und Abpressen durch Erwärmen mit sehr concentrirter, wässriger Kalilauge auf dem Wasserbade verseift. Destillirt man nach dem Verdünnen und Ansäuern der kalischen Lösung mit den Wasserdämpfen, so geht neben Essigsäure eine geringe Menge einer öligen Säure über, welche ihrer Entstehung nach Hydratropasäure sein könnte. Ich behalte mir vor, die Bedingungen festzustellen, unter welchen sie sich reichlicher bildet, und dieselbe zu untersuchen. Der bei der Destillation mit den Wasserdämpfen bleibenden rückständigen Lösung wird durch Aether die gewünschte Phenylbernsteinsäure entzogen. Sie wurde mit viel Benzol gewaschen, durch Krystallisation aus Aceton und aus Wasser gereinigt und analysirt.

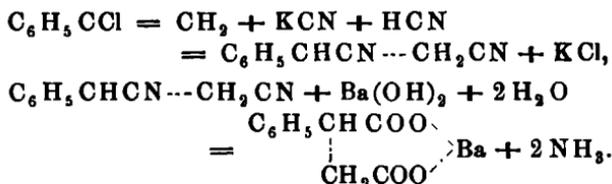
	Gefunden	Berechnet
C	62.27	61.85 pCt.
H	5.30	5.16 -

Die Analyse des Silbersalzes bestätigte ebenfalls, dass die erhaltene Säure Phenylbernsteinsäure ist.

	Gefunden	Berechnet
Ag	52.77	52.93 pCt.

Diese Säure nun, über deren Bildungsweise und Struktur kein Zweifel sein kann, stimmte in ihren Eigenschaften mit der aus Chlorstyrol gewonnenen vollständig überein.

Beide hatten den gleichen Schmelzpunkt $159.5 - 162^\circ$, waren in heissem Wasser leicht löslich, in kaltem weniger; aus der heiss gesättigten wässrigen Lösung setzten sie sich in kleinen Krystallwarzen ab, aus verdünnteren Lösungen fielen sie in mikroskopischen Nadeln, durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels aus Aceton umkrystallisirt, schieden sich beide in den gleichen Formen, zu Drusen vereinigten, kurzen, derben Nadeln ab. Beide erwiesen sich schwer löslich in Benzol, Toluol und Chloroform, sehr leicht dagegen in Alkohol und Aceton. Kalksalz und Baryumsalz der Phenylbernsteinsäure beiderlei Ursprungs sind leicht, Blei- und Silbersalz sehr schwer löslich in Wasser. Ich stehe daher nicht an, die Phenylbernsteinsäuren für identisch zu erklären. Demnach ist anzunehmen, dass sich die Säure aus Chlorstyrol nach folgenden Gleichungen gebildet hat:



Schliesslich möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass vor einiger Zeit v. Richter und Barisch¹⁾ eine Säure unter dem Namen Phenylfumarsäure beschrieben haben, welche mit meiner Phenylbernsteinsäure der Beschreibung nach auffallende Aehnlichkeit zeigt. Sie geben an, dass der Schmelzpunkt bei 161° liegt, dass die Säure in kaltem Wasser wenig, sehr leicht in warmem und in Alkohol löslich sei. Aus Wasser krystallisirt sie in Form pulveriger Warzen, das Silbersalz ist schwer, das Calcium-, sowie das Baryumsalz leicht in Wasser löslich. Die Analysen der Salze stimmen ebenso gut zur Formel der Phenylbernsteinsäure wie zu der einer Phenylfumarsäure. Wenn auch die Analysen der freien Säure etwas besser für Phenylfumarsäure passen, so wurde doch der Wasserstoffgehalt viel zu hoch gefunden. v. Richter und Barisch gewinnen ihre Säure durch Erhitzen von Bromzimmtsäureäther mit alkoholischem Cyankalium auf 150° und Zersetzen des Einwirkungsproduktes durch alkoholische Kalilösung. Bedenkt man, dass die Bromzimmtsäure durch Abspaltung von Kohlensäure in Bromstyrol übergehen kann, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass v. Richter und Barisch das Ein-

¹⁾ Journal f. prakt. Chemie 20, 186.

wirkungsprodukt von Cyankalium auf Bromstyrol in Händen hatten, und zwar dasselbe, welches ich bei der Reaktion von Cyankalium auf Chlorstyrol erhielt.

Ich glaube, es den HH. v. Richter und Barisch überlassen zu sollen, diese Vermuthung zu bestätigen oder zu widerlegen.

85. Ad. Claus: Zur Frage nach den Affinitätsgrößen des Kohlenstoffs.

(Eingegangen am 28. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

Zu den folgenden theoretischen Erörterungen sehe ich mich veranlasst durch die neuerdings von verschiedenen Seiten wieder aufgenommenen Versuche, die Frage, ob die 4 Anziehungseinheiten, welche man dem Kohlenstoffatom beizulegen pflegt, als gleich- oder ungleich-werthig aufzufassen sind, experimentell zu lösen. Auf eine Diskussion der scheinbaren Widersprüche, welche sich in den neuesten Resultaten ergeben haben, gedenke ich hier nicht einzugehen. Dieselben werden wohl auf Grund der von Geuther beobachteten Nebenreaktionen ihre einfache Erklärung finden; meine Absicht ist vielmehr zu zeigen, dass die ganze Frage — wenigstens in dem Sinn, in dem sie gewöhnlich aufgefasst wird, gegenstandlos ist.

Indem man den Werth, mit dem ein Wasserstoffatom bei der Bildung seiner chemischen Verbindungen funktionirt, für die Bestimmung der chemischen Wirkungswerthe der Elementaratomme überhaupt als Einheit zu Grunde legt, hat man aus der Thatsache, dass ein Kohlenstoffatom sich mit vier Wasserstoffatomen zu einem geschlossenen Molekül vereinigt, mit vollem Recht den Schluss gezogen, dass das erstere als vierwerthig aufzufassen ist, und indem man die chemische Anziehungskraft, welche nöthig ist, um ein Wasserstoffatom oder überhaupt ein ihm gleichwerthiges, also einwerthiges Elementaratom chemisch zu binden, als die Einheit der chemischen Energie setzt und als eine chemische Anziehungseinheit oder als eine Affinität oder Valenz bezeichnet, kann man auch noch mit demselben Recht sagen, dass das Kohlenstoffatom in den meisten seiner Verbindungen vier solcher Affinitäten entwickelt. In diesem Sinn haben wir uns denn allerdings in den Verbindungen, wie CH_4 , CH_3Cl , CCl_4 u. s. w., die einem Kohlenstoffatom innewohnende, chemische Anziehungskraft als in vier einzelnen Theilen wirkend zu denken; aber die weitere, jetzt ziemlich allgemein adoptirte Ansicht, dass auch in dem Kohlenstoffatom a priori, wenn wir es als solches für sich in Betracht ziehen, eine Trennung seiner chemischen Energie in vier Theile