

selbe in der That zu der von Baeyer aufgestellten Gruppe der Lactine gehört; insbesondere soll versucht werden, durch Reduktion derselben und Wasserentziehung einen dem Chinolin homologen Körper darzustellen.

Freiburg, Universitätslaboratorium.

**500. E. Baudrowski: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Acetylendicarbonensäure.**

[Im Auszuge aus den Sitzungsberichten der k. k. Akademie der Wissenschaften zu Krakau.]

(Eingegangen am 16. November.)

Die wasserfreie Acetylendicarbonensäure — wie selbe aus der wasserhaltigen durch Trocknen über Schwefelsäure dargestellt wird — wurde aus ätherischer Lösung in gut ausgebildeten, prächtig glänzenden Krystallen erhalten. Dieselben bilden dicke, spröde, viereckige Tafeln; schmelzen bei 175° unter gleichzeitiger Zersetzung. Ueberhaupt ist die wasserfreie Säure viel resistenter und weniger löslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln, als die wasserhaltige.

	Gefunden	$C_4H_2O_4$ verlangt
C	41.87	42.10 pCt.
H	2.24	1.75 »

Methylester der Acetylendicarbonensäure,  $C_4O_4(CH_3)_2$ , durch Erwärmen des sauren Kalisalzes  $C_4KHO_4$  mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 4 Theilen Methylalkohol auf übliche Weise erhalten, stellt eine farblose, aromatisch, dabei stechend riechende Flüssigkeit dar, welche selbst bei 0° nicht erstarrt und bei 195—198° unter geringer Zersetzung siedet. Entfärbt sich mit Brom.

	Gefunden		$C_4O_4(CH_3)_2$ verlangt
C	50.45	50.09	50.70 pCt.
H	4.31	4.01	4.22 »

Acetylendicarbonensäure verbindet sich überaus leicht mit Haloïdsäuren, wobei quantitativ Säuren von der allgemeinen Formel  $C_4H_3RO_4$  ( $R = Cl, Br, J$ ) gebildet werden. — Die Reaktion verläuft in allen drei Fällen unter gleichen Bedingungen, woher geschlossen werden darf, dass die drei entstehenden Säuren  $C_4H_3RO_4$  dieselbe Constitution besitzen. Da weiter aus Bromwasserstoff und Acetylendicarbonensäure Bromfumarsäure vom Schmelzpunkt 177—178°<sup>1)</sup> entsteht, so bin ich

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 195, 63.

geneigt, die Säuren  $C_4H_3ClO_4$  und  $C_4H_3JO_4$  als Chlor- und Jodfumarsäure zu betrachten. Es soll jedoch zugestanden werden, dass hier nur ein Analogieschluss vorliegt.

#### Chlorfumarsäure $C_4H_3ClO_4$ .

Acetylendicarbonsäure wurde mit der zur Lösung nöthigen Menge rauchender Salzsäure in einer gut zugestöpselten Flasche geschüttelt; die Lösung geht unter schwachem Erwärmen langsam von statten und bevor sie zu Ende gekommen, setzt sich am Boden des Gefässes ein scheinbar amorpher, warziger, weisser Niederschlag ab. Nach etwa 24 Stunden — sobald die Flüssigkeit klar geworden — wurde derselbe abfiltrirt, über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether analysirt.

	Gefunden	$C_4H_3ClO_4$ verlangt
C	32.34	31.89 pCt.
H	2.09	1.92 »
Cl	23.39	23.58 »

Die Säure bildet einen weissen, scheinbar amorphen, warzenförmig gestalteten Körper. Unter dem Mikroskope konnten darin äusserst kleine, nadelförmige Kryställchen beobachtet werden. Die Säure schmilzt bei  $178^{\circ}$ , destillirt unter Zersetzung bei etwa  $190^{\circ}$ ; in Wasser, Weingeist und Aether ist sie sehr leicht löslich; aus den Lösungen wird sie stets in mikrokrySTALLINISCHEN Warzen abgeschieden.

Im Filtrate von der ersten Ausscheidung konnten durch Abdampfen im Wasserbade oder über Schwefelsäure weitere Mengen derselben Säure gewonnen werden ohne namhafte Spuren anderer Körper. Die Reaction verlief also nach der Gleichung:



Es wurden einige Salze der Chlorfumarsäure untersucht:

Das saure Kalisalz  $C_4KHClO_4$  fällt beim Zutropfeln einer Kaliumcarbonatlösung zur wässrigen Säurelösung in kleinen, blendend weissen Krystallen. Dieselben lösen sich schwer in Wasser auf; beim langsamen Abdampfen können sie in ziemlich grossen, gut ausgebildeten, durchsichtigen Prismen des 1—2axigen Systems erhalten werden.

	Gefunden	$C_4KHClO_4$ verlangt
K	20.60	20.78 pCt.

Das Silbersalz  $C_4HClO_4Ag_2 + H_2O$  wird aus neutralisirten Säurelösungen durch Silbernitrat als weisser, fein krystallinischer Niederschlag gefällt; unter dem Mikroskope wurden die Krystalle als sechsseitige Blättchen erkannt.

	Gefunden	$C_4HClAg_2O_4 + H_2O$ verlangt
Ag	56.51	56.48 pCt.

Beim Kochen mit Wasser und beim Erwärmen wird das Salz zersetzt.

Das Bleisalz,  $C_4HClO_4Pb + 2H_2O$ , scheidet sich aus wässriger Säurelösung durch Bleizucker anfangs amorph, flockig aus, bald jedoch fällt es zu Boden und besteht jetzt aus schweren, deutlich ausgebildeten Kryställchen.

	Gefunden		$C_4HClO_4Pb + 2H_2O$ verlangt
Pb	52.35	52.43	52.87 pCt.
C	12.08	—	12.28 »
H	1.65	—	1.28 »
H <sub>2</sub> O	7.85	8.38	9.18 »

Das Salz bräunt sich schon bei 100°, woher auch die Differenz zwischen dem gefundenen und theoretischen Wassergehalt kommen mag.

Ueber Säuren  $C_4H_3ClO_4$  finden sich in der Literatur einige, obwohl spärliche Notizen vor. Perkin und Duppa<sup>1)</sup> erhielten durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Weinsäure einen Körper von der Formel  $C_4O_2Cl_3H$ , der mit Wasser neben Salzsäure die von den Autoren als Chlormaleinsäure benannte Säure  $C_4H_3ClO_4$  lieferte. Die Säure bildete mikroskopische, zu Warzen vereinigte Kryställchen; dieselben waren leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* wurde die Säure zu Bernsteinsäure reducirt. Das saure Kalisalz hatte die Formel  $C_4KHClO_4$ , das Silber- und Bleisalz bildeten krystallinische Niederschläge.

Eine Säure  $C_4H_3ClO_4$  bekam andererseits Carius<sup>2)</sup> neben Trichlorphenomalsäure bei Einwirkung von Unterchlorigsäure auf Benzol. Die Säure bildete kleine Nadeln, schmolz bei 171—172°, löste sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether; bei 180° destillirte sie unter Anhydridbildung; mit Jodwasserstoff im zugeschmolzenen Rohr wurde Bernsteinsäure erhalten.

Carius, der seine Säure und einige Salze derselben genau studirte, wusste nicht zu entscheiden, ob seine Säure mit der Perkin-Duppa'schen identisch oder isomer wäre. Die Frage scheinen meine Untersuchungen beantwortet zu haben, wie es aus folgender tabellarischen Zusammenstellung zu ersehen ist:

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 115, 105.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 142, 139; 155, 217.

Säure  $C_4H_3ClO_4$  von

Perkin und Duppa	Carius	aus $C_4H_2O_4$ erhalten
Mikrokrystallinische Warzen	Kleine, nadelförmige Krystalle	Mikrokrystallinische Warzen
Schmelzpunkt nicht angegeben	Schmelzpunkt 171—172°	Schmelzpunkt 178°
Saures Kalisalz von der Formel $C_4H_2ClO_4K$	Saures Kalisalz $C_4H_2ClO_4K + 2H_2O$	Saures Kalisalz $C_4H_2ClO_4K$
Das Bleisalz: krystallinischer Niederschlag (nicht analysirt)	Das Bleisalz: amorpher Niederschlag von der Formel $C_4HClO_4Pb$	Krystallinischer Niederschlag von der Formel $C_4HClO_4Pb + 2H_2O$

Es scheinen somit die von mir dargestellte und die Perkin-Duppa'sche Säure identisch zu sein; beide unterscheiden sich wohl von der Carius'schen Säure. Es existiren somit zwei Säuren  $C_4H_3ClO_4$ ; die Carius'sche dürfte, wenn die von mir erhaltene Säure aus oben angeführten Gründen als Chlorfumarsäure bezeichnet wird, den Namen einer Chlormaleinsäure behaupten.

Bromfumarsäure,  $C_4H_3BrO_4$ .

Acetylendicarbonsäure löst sich unter starker Wärmeentwicklung in rauchender bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure; nach dem Erkalten scheidet sich die grösste Menge der Bromfumarsäure aus; einmaliges Umkrystallisiren liefert dieselbe chemisch rein; sie schmolz bei 177—178° und besass überhaupt alle Eigenschaften der Kekulé-Fittig'schen<sup>1)</sup> Bromfumarsäure.

	Gefunden	$C_4H_3BrO_4$ verlangt
Br	40.98	41.12 pCt.

Jodfumarsäure,  $C_4H_3JO_4$ .

Von bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure wird die Acetylendicarbonsäure unter starker Wärmeentwicklung gelöst; nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Krystalle getrocknet und aus Wasser oder Aether umkrystallisirt.

	Gefunden	$C_4H_3JO_4$ verlangt
C	19.57	19.87 pCt.
H	1.46	1.24 »
J	51.85	52.37 »

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 195. 63.

Die Jodfumarsäure bildet feine, glasglänzende, in Wasser, Weingeist und Aether sehr leicht lösliche Krystalle; schmilzt bei 182—184°, wobei Zersetzung unter Abgabe von Joddämpfen erfolgt. Von den Salzen wurden untersucht:

Das saure Kalisalz,  $C_4KHJO_4$ , bildet kleine, gut ausgebildete, in Wasser wenig lösliche Krystalle.

	Gefunden	$C_4KHJO_4$ verlangt
K	13.76	13.96 pCt.

Das Bleisalz,  $C_4HJO_4Pb + 2H_2O$ , wird durch Bleizucker als anfangs amorpher, in überschüssiger Säure löslicher Niederschlag gefällt, der jedoch bald gut krystallinisch wird.

	Gefunden	$C_4HJO_4Pb + 2H_2O$ verlangt
Pb	42.10	42.48 pCt.

Das Salz wird schon bei 100° zersetzt.

Das Silbersalz,  $C_4HJO_4Ag_2$ , fällt aus neutraler Lösung als anfangs amorpher, flockiger, später krystallinisch werdender Niederschlag.

	Gefunden	$C_4HJO_4Ag_2$ verlangt
Ag	47.05	47.41 pCt.

Es wurden zuletzt einige Versuche über das Verhalten der Acetylendicarbonsäure gegen unterchlorige Säure angestellt. Die Reaktion verläuft rasch. Es entweichen Gase (Chlor und Kohlensäureanhydrid wurden erkannt) und die Flüssigkeit erwärmt sich sehr bedeutend. Nach dem Erkalten wurde dieselbe mit Aether behandelt; im ätherischen Auszuge befand sich vorwiegend Acetylendicarbonsäure neben äusserst geringen Mengen eines weissen, körnigen, wenig in Wasser löslichen Körpers. Es scheint demnach, dass die Acetylendicarbonsäure zum grössten Theile verbrannt worden ist.

Krakau, im Oktober 1882.

Analytisches Laboratorium der K. K. gewerblich-technischen Akademie.

### 501. E. Baudrowski: Ueber Propargylsäure ( $C_3H_2O_2$ ).

[Im Auszuge aus den Sitzungsberichten der K. K. Akademie der Wissenschaften zu Krakau.]

(Eingegangen am 16. November.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich das Verhalten des sauren Kalisalzes der Acetylendicarbonsäure beim Erwärmen mit Wasser besprochen. Als ein recht interessantes Produkt erscheint dabei das Kalisalz der Propargylsäure, dessen Formel  $C_3KHO_2 + H_2O$  durch mehrfache Analysen und durch seine sonstige Eigenschaften sicher

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2340.