

Einwirkung von Salzsäure auf das Dicyan-*o*-Phenylen-
diamin und die Verbindung $C_8H_7N_3O$ in geschlossenen
Röhren bei 150° .

Hierbei bildet sich durch Auswechslung von resp. 2 und 1 Gruppe
NH gegen Sauerstoff (2 und 1 Molekül resp.) eine Verbindung

$C_8H_6N_2O_2$, das Dioxychinoxalin C_6H_4 $\left. \begin{array}{l} N::COH \\ \vdots \\ N::COH \end{array} \right\}$ Es wurde durch

Umkristallisiren aus Wasser gereinigt und bildet dann lange, farblose
Nadeln, welche 1 Molekül Wasser enthalten, welches in Exsiccator
über Schwefelsäure entweicht.

Ber. f. $C_8H_6N_2O_2$	Gefunden
N 17.28	17.44 pCt.
Ber. f. $C_8H_6N_2O_2 + H_2O$	Gefunden
H_2O 10.00	10.26 pCt.

Der Körper ist in Wasser nicht sonderlich schwer löslich und
schmilzt noch nicht bei 290° . Es ist eine Säure, die mit Metallen
Salze giebt. Das Baryumsalz ist ein weisser Niederschlag. Basische
Eigenschaften besitzt die Verbindung nicht.

Upsala, Universitätslaboratorium, März 1885.

135. Adolph Baeyer: U Polyacetylenverbindungen.

[Erste Mittheilung.]

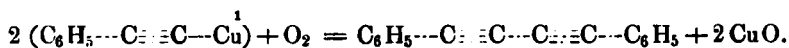
[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 12. März.)

Wenn man sich die Aufgabe stellt Verbindungen zu erzeugen,
welche Ketten von reinen Kohlenstoffatomen enthalten, kann man von
den entsprechenden Wasserstoffverbindungen ausgehen, und diesen den
Wasserstoff durch geeignete Mittel zu entziehen suchen. So hat z. B.
Bandrowsky¹⁾ aus der Dibrombernsteinsäure durch Behandlung mit
alkoholischem Kali Acetylendicarbonsäure dargestellt. Versucht man
indessen auf diesem Wege weiter zu gehen, so stösst man auf nicht
zu beseitigende Schwierigkeiten, welche theils durch die Festigkeits-
verhältnisse des Ausgangsmaterials, theils durch die Unbeständigkeit
der kohlenstoffreichen Produkte bedingt sind. Das einfachste Ver-
fahren zur Darstellung der Diacetylendicarbonsäure wäre z. B. die

¹⁾ Diese Berichte X, 838.

Behandlung der Chlornukonsäure mit alkoholischem Kali, welche durch Abspaltung von zwei Molekülen Salzsäure der Analogie nach zu der genannten Säure führen müsste. Aber schon Limpricht¹⁾ hat gezeigt, dass zur Herausnahme des Chlors eine Temperatur von 170—200° nothwendig ist, bei der die Substanz unter Bildung von Oxalsäure und Essigsäure völlig zerstört wird. Es ist dies übrigens auch leicht erklärlich, da eine hundertfältige Erfahrung gelehrt hat, dass die Halogenatome im Innern längerer Ketten und fern von mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatomen ausserordentlich schwer in Form von Salzsäure abspaltbar sind.

Dagegen besitzen wir in der von Glaser²⁾ entdeckten Methode der Oxydation von Acetylenkupferverbindungen ein geeignetes Mittel um längere Ketten von Kohlenstoffatomen herzustellen. Glaser hat bekanntlich gefunden, dass bei der Einwirkung von Luft auf ein Gemisch von Phenylacetylenkupfer mit alkoholischem Ammoniak Diphenyldiacetylen entsteht, indem die durch die Wegnahme des Kupfers³⁾frei werdenden Kohlenstoffaffinitäten sich mit einander verbinden:



Glaser's Methode ist später von mir³⁾ verbessert worden und zwar bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über die künstliche Darstellung des Indigos. Dieser Farbstoff musste nach den gemachten Erfahrungen ein Derivat des Diphenyldiacetylens sein und sich aus der Orthodinitroverbindung dieses Kohlenwasserstoffs synthetisch aufbauen lassen. Ich versuchte daher die genannte Nitroverbindung aus der Kupferverbindung des Orthonitrophenylacetylens nach Glaser's Vorgang zu bereiten, gelangte aber erst zu dem erwarteten Resultat, als ich ein anderes Oxydationsmittel, eine alkalische Ferricyankaliumlösung, anwendete, welche viel kräftiger und sicherer wirkt, als die Oxydation in ammoniakalischer Flüssigkeit.

Die Untersuchungen über die Verbindungen des Diacetylens wurden darauf von Landsberg und mir⁴⁾ noch einige Zeit fortgeführt, dann aber wegen anderer Arbeiten fallen gelassen. Bei der Wiederaufnahme derselben stellte ich mir die Aufgabe zunächst Verbindungen des Diacetylens aus der Fettreihe, und zwar womöglich Säuren darzustellen, indem zu erwarten stand, dass dieselben beweglicher und daher für das Studium geeigneter sein würden, als das etwas ungefüge Diphenyldiacetylen.

1) Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 165, 260.

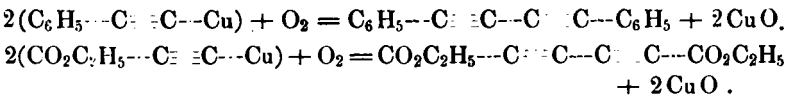
2) Ann. Chem. Pharm. 154, 159.

3) Diese Berichte XV, 50.

4) Diese Berichte XV, 57.

Als geeignetes Material dafür erwies sich der Aether der Propargylsäure. Diese Säure, welche nach den trefflichen Untersuchungen Bandrowski's¹⁾ sehr leicht durch Erhitzen des sauren Kalisalzes der Acetylendicarbonsäure in wässriger Lösung erhalten werden kann, liefert nämlich eine unbeständige Kupferverbindung, die Kupferverbindung des Aethers besitzt dagegen eine hinreichende Beständigkeit für die Behandlung und wird andererseits von einer alkalischen Ferricyanalkiumlösung ausserordentlich leicht im gewünschten Sinne zersetzt.

Die Reaktion verläuft im wesentlichen ebenso wie die Oxydation des Phenylacetylenkupfers, nur wird der ursprünglich gebildete Aether der Diacetylendicarbonsäure durch das freie Alkali sofort verseift:



Da man für diese Untersuchungen Dibrombernsteinsäure in Mengen von Kilogrammen darstellen muss, will ich zunächst eine Methode beschreiben, welche sich dafür als geeignet erwiesen hat.

Darstellung der Dibrombernsteinsäure.

Zur Darstellung der Fumarsäure erhitzt man Aepfelsäure in Portionen von $\frac{1}{2}$ Kilo in einem emaillirten offenen Topf ungefähr 40 Stunden im Oelbade auf 140—150°. Die vollständig erstarrte Masse wird in heissem Wasser gelöst, die nach dem Erkalten abgeschiedene Fumarsäure abfiltrirt, und die Mutterlauge nach dem Eindampfen noch einmal ebenso behandelt. Die Ausbeute beträgt 75 pCt. der angewendeten Aepfelsäure, berechnet 87 pCt.

Die fein zerriebene Fumarsäure wird darauf in Portionen von 58 g mit 80 g Brom und dem gleichen Volum Wasser in $\frac{1}{3}$ Sodawasserflaschen mit Patentverschluss von Dr. Struve und Soltmann in Berlin, Hollmannstrasse 25, im Wasserbade möglichst schnell bis zum Siedepunkt des Wassers erhitzt und $\frac{1}{2}$ Stunde bei dieser Temperatur erhalten. Der erwähnte Patentverschluss ist andern Verschlüssen vorzuziehen, weil er aus einem Porzellanpfropfen besteht, der nur mit einem kleinen Kautschukring versehen ist, und daher von Brom so gut wie gar nicht angegriffen wird. Die Addition des Broms verläuft fast quantitativ, beim Oeffnen der erkalteten Flaschen zeigt sich ein nur geringer Druck, und die Ausbeute an Dibrombernsteinsäure beträgt nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur der zerriebenen und mit Wasser gewaschenen Krystallmasse 220 pCt. anstatt 238 pCt., doch ist zu bemerken, dass dieselbe stets mit etwa 1 pCt. Fumarsäure verunreinigt ist.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2698.

Die weitere Verarbeitung der Dibrombernsteinsäure geschah ganz nach Bandrowski's Vorschrift, doch möchte ich die dabei gemachten Erfahrungen ebenfalls mittheilen, da die Grösse der Ausbeute, auf welche es hier sehr ankommt, oft von Kleinigkeiten abhängig ist.

Darstellung der Acetylendicarbonsäure.

Eine wieder erkaltete Lösung von 50 g Dibrombernsteinsäure in möglichst wenig heissem Alkohol wird mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilösung in nicht zu grossen Portionen versetzt, und eine Stunde auf dem Wasserbade zum Kochen erhitzt. Die Beendigung der Reaction wird daran erkannt, dass eine abgeessene Probe der Flüssigkeit beim Erkalten zwar Krystalle absetzt, sich aber nicht milchig trübt. Ist letzteres der Fall, so muss noch so viel alkoholische Kalilösung zugegeben werden, bis die erwähnte Erscheinung nach kurzem Kochen nicht mehr eintritt. Auch soll die Flüssigkeit am Ende der Operation schwach alkalisch reagiren. Der aus Bromkalium und acetylendicarbonsaurem Kali bestehende Niederschlag wird darauf mit Alkohol gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, in möglichst wenig Wasser gelöst, und die filtrirte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Eintritt der Tropäolinreaction versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wird das so gut wie vollständig auskrystallisirte Kalisalz nach dem Abfiltriren mit einem grossen Ueberschuss 40procentiger Schwefelsäure zersetzt, und die Flüssigkeit nach dem Abfiltriren von der abgeschiedenen Fumarsäure mit Aether 15—20 mal extrahirt. Die ätherische Lösung wird durch Abdestilliren concentrirt und dann zum freiwilligen Verdunsten hingestellt. Die Ausbeute beträgt 30 pCt. anstatt 40 pCt.

In Bezug auf die Darstellung der Propargylsäure habe ich nur zu bemerken, dass wie auch Bandrowski angiebt, beim Erhitzen der Lösung des sauren Kalisalzes stets eine nicht unbedeutliche Menge Acetylendicarbonsäure unzersetzt bleibt, so dass das Verfahren in diesem Punkte noch der Verbesserung fähig ist. Die Säure kann leicht durch Destillation im Vacuum rein erhalten werden, ich habe indessen bisher es vorgezogen, die rohe Säure zu ätherificiren und den Aether zu rektificiren. Zu diesem Zwecke wurde ein mit 5 g Säure, 15 g Alkohol und 12 g concentrirte Schwefelsäure beschicktes, zugeschmolzenes und mit einem Tuch umwickeltes Glasrohr in siedendes Wasser eingetaucht und 40 Minuten bei dieser Temperatur erhalten. Der auf Wasserzusatz aus dem Röhreninhalt abgeschiedene Propargylsäureäther wurde abgehoben, mit dem ätherischen Extrakt der wässrigen Flüssigkeit vereinigt, mit Chlorcalcium getrocknet und rektificirt. Der Siedepunkt wurde zu 119⁰ gefunden. Die Kupferverbindung muss zum Gelingen der Oxydation möglichst fein zertheilt sein. Es

zeigte sich zweckmässig den Propargylsäureäther in 1000 Theilen Wasser zu suspendiren, und dann vorsichtig so viel ammoniakalische Kupferlösung zuzusetzen, bis eine abfiltrirte Probe mit diesem Reagens nicht mehr einen Niederschlag gab, zu koliren, auszuwaschen und die Verbindung sofort weiter zu verarbeiten. Die Kupferverbindung ist schwach orange gelb, in durchfallendem Lichte roth, in feuchtem Zustande sehr beständig, und konnte nie in krystallisirtem Zustande erhalten werden.

Diacetylendicarbonsäure.

Während die Darstellung dieser Säure im ganz kleinen Maassstabe nicht die geringsten Schwierigkeiten darbietet, ist schon bei Mengen von einigen Decigrammen das Innehalten ganz bestimmter Bedingungen erforderlich.

Die aus je einem Gramm Aether bereitete Kupferverbindung wird im frisch bereiteten und feuchten Zustande mit 20 g Wasser angerührt und mit einer Lösung von 2 g Kalihydrat in 10 g Wasser versetzt. Man giebt darauf eine mit 0.5 g Kali alkalisch gemachte kalt gesättigte Lösung von 3 g Ferricyankalium mit einem Male hinzu, rührt rasch um bis die Masse die rein blaue Farbe des Kupferhydroxyds angenommen hat, was höchstens eine halbe Minute dauert, und giesst nun die Flüssigkeit rasch in überschüssige 20 procentige Schwefelsäure.

Die vom gebildeten Ferrocyanokupfer abfiltrirte Flüssigkeit wird 20 mal mit reinem Aether extrahirt, und das Extrakt nach dem Filtriren mit Chlorcalcium getrocknet. Nach 2—3stündigem Stehen wird die Säure aus der ätherischen Lösung mittelst concentrirten alkoholischen Ammoniaks in Form des Ammoniaksalzes gefällt, und dies nach dem Waschen mit etwas Aether auf Filtrirpapier ausgebreitet, bis aller Aether verdunstet ist. Die Abscheidung der Säure aus der ätherischen Lösung durch Abdestilliren oder Verdunstenlassen ist nämlich nicht möglich, weil sie sich in concentrirter ätherischer Lösung auch bei gewöhnlicher Temperatur sofort unter Bildung einer bräunlich gelben, klebrigen Masse zersetzt.

Ferner ist die Säure so lichtempfindlich, dass alle Operationen, von der Abscheidung des Ammoniaksalzes an, unter Ausschluss des direkten Tageslichtes vorgenommen werden müssen.

Das vom Aether befreite weisse Ammoniaksalz wird jetzt in einen Scheidetrichter gebracht, mit der nöthigen Menge 20 procentiger Schwefelsäure zerlegt mit etwa bei 60° siedendem Ligroin überschichtet, und dann unter kräftigem Schütteln so viel Aether zugefügt, bis sich alle durch die Schwefelsäure in Form von farblosen Nadeln abgeschiedene Säure gelöst hat. Die abgegossene Flüssigkeit wird darauf kurze Zeit mit Chlorcalcium getrocknet und im Wasserbade in einer

Schale eingeengt, bis sich Krystalle im Schoosse der Flüssigkeit bilden. Man lässt nun bei gewöhnlicher Temperatur kurze Zeit stehen, bis die Menge der ausgeschiedenen Substanz nicht mehr zunimmt, wäscht mit Ligroin, lässt letzteres möglichst schnell verdunsten und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin bei vollständigem Abschluss des Lichtes. Die Säure krystallisirt aus dem Gemisch von Aether und Ligroin in rautenförmigen Tafeln, wird dagegen durch Schwefelsäure aus der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes in Form von Nadeln abgeschieden. Sie ist in Aether, Alkohol und Chloroform sehr leicht, in Wasser ziemlich leicht, in Ligroin und Benzol sehr schwer löslich. Am Licht färbt sie sich sofort dunkel rosaroth und verwandelt sich darin nach einiger Zeit in eine purpurrothe Masse. Im Vacuum getrocknet und vor Licht geschützt, scheint sie dagegen längere Zeit beständig zu sein. Bei 100° färbt sie sich braun, und explodirt beim weiteren Erhitzen, etwa gegen 177° , sehr heftig mit Knall und unter Abscheidung einer sehr voluminösen Kohle, meines Wissens das erste Beispiel einer bloß aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden explosiven Verbindung.

Die wässerige Lösung der Säure giebt beim Erwärmen mit ammoniakalischer Kupferlösung einen braunrothen Niederschlag, mit Silbernitrat eine weisse Trübung, welche beim Erwärmen zunimmt und sich dabei erst gelb und dann immer dunkler braun färbt. Mercuronitrat liefert auch in sehr verdünnter Lösung einen weissen sehr schwer in Salpetersäure löslichen Niederschlag, der sich beim Erhitzen ebenfalls bräunt, Bleiessig einen weissen aus schiefen Prismen bestehenden Niederschlag, der sich am Licht schwarz färbt.

Die Verbrennung der Substanz muss von Anfang an im Sauerstoffstrom geschehen, weil sonst wahrscheinlich wegen Entweichens von unverbranntem Acetylen stets Verluste an Kohlenstoff und Wasserstoff eintreten. Die folgenden Analysen sind mit gekörntem Kupferoxyd, in welchem die Substanz möglichst gut vertheilt war, ausgeführt worden.

Die Formel $C_6H_2O_4 + H_2O$ verlangt:

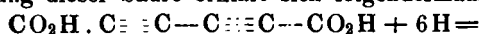
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	46.1	46.0	45.8 pCt.
H	2.5	2.5	2.4 »

Wie man sieht, enthält die Substanz Krystallwasser, welches nicht zu entfernen ist, da man Wärme zur Austreibung desselben nicht anwenden darf. Um nun den Beweis zu führen, dass dieses Wasser nicht etwa mit dem Kohlenstoff der Säure in Verbindung steht, wurde dieselbe mit Natriumamalgam reducirt. Die Diacetyldicarbonsäure muss nämlich hierbei schliesslich Adipinsäure, eine sauerstoffhaltige Säure

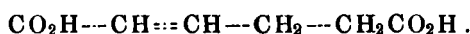
dagegen eine Oxysäure liefern. In der That wurde nun auch Adipinsäure erhalten und durch gemässigte Reduktion Hydromukonsäure.

Hydromukonsäure.

Natriumamalgam wird mit eiskaltem Wasser übergossen und unter fortwährender Abkühlung das Ammonsalz der Diacetyldicarbonsäure hinzugefügt. Nach 12stündigem Stehen extrahirte Aether aus der angesäuerten Flüssigkeit eine farblose in Wasser sehr schwer lösliche Säure, welche in Prismen krystallisirt, bei 195° schmilzt und alle Eigenschaften der Hydromukonsäure¹⁾ besitzt. Das Silbersalz enthält 60.2 pCt. Silber, für $C_6H_6Ag_2O_4$ berechnet sich 60.3 pCt. Silber. Die Entstehung dieser Säure erklärt sich folgendermaassen:

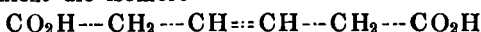


Diacetyldicarbonsäure



Hydromukonsäure.

Es ergibt sich hieraus, dass der Hydromukonsäure die obige Formel und nicht die isomere



zukommt, welche wahrscheinlich der von Klimenko²⁾ durch Behandlung von β -Jodpropionsäure mit Silberoxyd erhaltenen Parakrylsäure zuzuschreiben ist.

Adipinsäure.

Reducirt man Diacetyldicarbonsäure erst in der Kälte und dann noch 10 Stunden bei der Temperatur des Wasserbades mit Natriumamalgam, so entzieht Aether der angesäuerten Flüssigkeit Adipinsäure, vollständig identisch mit der von Wislicenus³⁾ aus β -Jodpropionsäure dargestellten Säure, wie eine genaue Vergleichung zeigte. Die Säure krystallisirte aus Aether in federförmig vereinten Nadeln, aus Wasser in zu Warzen gruppirten Prismen, schmilzt bei 148—149° und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Die Analyse des Silbersalzes bestätigte weiter die Identität:

	Ber. für $C_8H_8Ag_2O_4$	Gefunden
C	20.0	19.9 pCt.
H	2.2	2.2 »
Ag	60.0	60.1 »

Bei der Darstellung der Hydromukonsäure und der Adipinsäure zeigte sich der beachtenswerthe Umstand, dass die Diacetyldicarbon-

¹⁾ Bode, Ann. Chem. Pharm. 132, 99.

²⁾ Beilstein I, 362.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 149, 220.

säure durch die Reduktion zum Theil in Propionsäure gespalten wird, und zwar etwa zu $\frac{2}{3}$. Die Säure wurde mit Wasserdampf übergetrieben, in das Kalksalz verwandelt und dies nach dem Trocknen im Wasserbade analysirt. Nach Linnemann¹⁾ ist dies Salz $(C_3H_5O_2)_2Ca + H_2O$ zusammengesetzt, gefunden wurde $Ca = 20.0$ pCt., berechnet 19.6 pCt.

Der Zusammenhang der Kohlenstoffatome in dem Diacetylen ist also schon so gelockert, dass nascirender Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur ihn aufzuheben vermag.

Erhitzt man die wässrige Lösung eines sauren Salzes der Diacetylendicarbonsäure, so entweicht Kohlensäure und die Lösung giebt nach dem Ansäuern an Aether eine krystallisirende Säure ab, welche mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen gelben, schnell roth werdenden Niederschlag liefert, der ganz wie Acetylenkupfer aussieht, bei der Zersetzung aber einen äusserst charakteristischen Geruch entwickelt. Es ist dies ein durchaus ähnliches Verhalten, wie es Bandrowski bei der Acetylendicarbonsäure constatirt hat. Die Diacetylendicarbonsäure geht offenbar in die Diacetylenmonocarbonsäure, und diese endlich durch Einwirkung der Kupferverbindung in das freie Diacetylen über. Man sieht hieraus, dass es aller Wahrscheinlichkeit nach gelingen wird, noch längere Ketten von Kohlenstoffatomen aufzubauen, wenn nicht die schon bei den Diacetylenverbindungen zu Tage tretende leichte Zersetzbarkeit einen Strich durch die Rechnung machen sollte. Im günstigen Falle stehen jedenfalls interessante Resultate zu erwarten, da eine derartige Anhäufung von reinen Kohlenstoffatomen aller Wahrscheinlichkeit nach zu neuen Aufschlüssen über die Natur des freien Kohlenstoffs führen dürften, von dem wir trotz der unabsehbar grossen Zahl von Kohlenstoffverbindungen doch noch so sehr wenig wissen.

Schliesslich sage ich Herrn Dr. Homolka für die eifrige und erfolgreiche Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung dieser Arbeit hat angeeignet lassen, meinen besten Dank.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 160, 220.