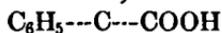


Was dann weiter die Constitution der bei 240—241° schmelzenden Butylendicarbonsäure anbelangt, so darf man in Anbetracht der Leichtigkeit, womit sie sich aus der bei 193—194° schmelzenden bildet (siehe oben), vorläufig vielleicht annehmen, dass sie sich zu der letzteren so verhält, wie die Fumarsäure zu der Maleinsäure, demnach die asymmetrische, der Fumarsäure entsprechende Dimethylbernsteinsäure darstellt¹⁾. Analog der bei 193—194° schmelzenden Adipinsäure lässt sich die eine der beiden nach Reimer²⁾ durch Reduktion



der oben erwähnten Stilbendicarbonsäure, $\begin{matrix} \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{---C---COOH} \end{matrix}$, mittelst

Natriumamalgam entstehenden Dibenzylbicarbonsäuren in die andere überführen, wenn man sie durch Erhitzen in Anhydrid verwandelt und dieses in Wasser aufnimmt.

164. Robert Otto und Heinrich Beckurts: Zur Kenntniss der Pyrocinchonsäure und Dichloradipinsäure aus α -Dichlorpropionsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

Zweiter Theil.

(Eingegangen am 23. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

II. Dichloradipinsäure.

Ausser der Pyrocinchonsäure entsteht bei Einwirkung von molekularem Silber auf in Benzol gelöste α -Dichlorpropionsäure, wie schon in dem I. Theile dieser Abhandlung erwähnt wurde³⁾, eine Säure von der Zusammensetzung und dem Verhalten einer zweifach chlorirten

¹⁾ Auch A. Pinner hat eine »asymmetrische« Dimethylbernsteinsäure beschrieben (diese Berichte XV, 582), welche bei 140° schmilzt und sich wie unsere bei 193—194° schmelzende Adipinsäure bei 190° in ihr Anhydrid verwandelt. Ebenso Tate (Inauguraldissertation, Würzburg 1879). Die Säure des letzteren soll schon bei 74° schmelzen. Wir glauben hier darauf aufmerksam machen zu sollen, dass Weidel und Brix in der mehrfach erwähnten Abhandlung: »Zur Kenntniss der Cinchon- und Pyrocinchonsäure« auf S. 350 und 351 die Eigenschaften der 8 Adipinsäuren, welche von den 9 theoretisch möglichen damals bekannt waren, übersichtlich zusammengestellt haben.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1802.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 825.

Adipinsäure. Wegen der Schwerlöslichkeit derselben, selbst in siedendem Benzol, empfiehlt es sich, aus dem Gemische von Chlorsilber und Silber, nachdem man demselben durch Benzol die darin sehr leicht lösliche Pyrocinchonsäure entzogen hat, den grösseren Rest der chlorhaltigen Säure durch Behandlung mit heissem Wasser aufzunehmen.

Die Dichloradipinsäure scheidet sich aus ihrer Lösung in Benzol in einzelnen, kleinen, undeutlichen Krystallen, aus wässriger Lösung in Krusten ab, die nach gütigen Mittheilungen des Hrn. Professor Dr. Groth aus so zusammengehäuften und mattflächigen Krystallen bestehen, dass immer nur eine Fläche derselben einzustellen war; dagegen konnten eine Spaltbarkeit erkannt und die Interferenzerscheinungen eines kleinen Spaltblättchens beobachtet werden; dieselben sprachen für das monosymmetrische System.

Die Säure ist kaum in kaltem, wenig in siedendem Benzol, reichlich selbst in kaltem Wasser, noch reichlicher in Weingeist löslich. Auch Aether löst die Säure in namhafter Menge auf. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 185°. Vorsichtig erhitzt, sublimirt sie unzersetzt schon unter dieser Temperatur.

Die Analyse führte zu Resultaten, welche zu der Formel $C_6H_8Cl_2O_4$ stimmen.

I. 0.2726 g gaben 0.3325 g CO_2 und 0.093 g H_2O .

II. 0.2142 g einer anderen Darstellung gaben 0.2619 g CO_2 und 0.0775 g H_2O .

III. 0.2160 g gaben 0.2898 g $AgCl$.

Berechnet für			Gefunden		
$C_6H_8Cl_2O_4$			I.	II.	III.
C_6	72	33.5	33.3	33.3	— pCt.
H_8	8	3.7	3.8	4.0	— »
Cl_2	71	33.0	—	—	33.1 »
O_4	64	29.8	—	—	— »
	215	100.0.			

Die Salze der Dichloradipinsäure sind sehr unbeständig; weder die Alkalisalze noch das Calcium- und Baryumsalz konnten wir aus ihrer wässrigen Lösung isoliren; sie zersetzten sich beim Verdunsten derselben, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Bildung von Chlormetall.

Das Kalium- und Natriumsalz erhielten wir durch Vermischen der absolut alkoholischen Lösung der Säure mit einer gleichen Lösung von Aetzkali resp. Aetznatron in Gestalt von in Alkohol schwer löslichen, fettglänzenden Blättchen. Das Kaliumsalz enthält 2 Moleküle Krystallwasser, das Natriumsalz ist wasserfrei. Beide Salze zersetzen sich beim Erhitzen in trockenem Zustande schon bei 100°.

0.3115 g des lufttrockenen Kaliumsalzes gaben 0.1634 g K_2SO_4
 = 23.6 pCt. Ka.

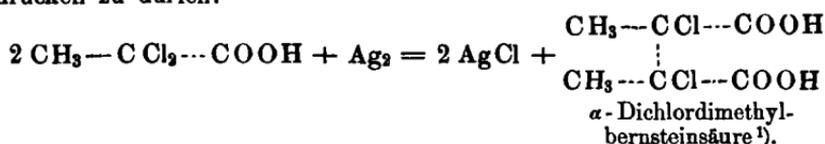
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{K}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verlangt 23.8 pCt. Ka.

0.355 g des lufttrockenen Natriumsalzes gaben 0.1992 g Na_2SO_4
 = 18.1 pCt. Na.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Na}_2\text{O}_4$ verlangt 17.7 pCt. Na.

Das Silbersalz scheidet sich als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, wenn man der mit einer Lösung von Silbernitrat vermischten, concentrirten wässrigen Lösung der Säure Ammoniakflüssigkeit bis zur neutralen Reaktion hinzufügt. Das Salz kann ohne Zersetzung getrocknet werden, wird jedoch beim Erhitzen in Wasser unter Bildung von Kohlensäure in Chlorsilber und eine in Lösung gehende, unten zu beschreibende, neue einbasische Säure zerlegt.

Wie wir die in dem ersten Theile dieser Arbeit abgehandelte Pyrocinchonsäure auf Grund ihrer Entstehung aus α -Dichlorpropionsäure und ihres Verhaltens gegen Reduktionsmittel als symmetrische Dimethylacetylendicarbonsäure (Dimethylmaleinsäure) angesprochen haben, so glauben wir diese Säure von der Zusammensetzung einer Dichlorbutylendicarbonsäure (Dichloradipinsäure), weil sie sich unter gleichen Bedingungen wie die Pyrocinchonsäure, aus α -Dichlorpropionsäure bildet, bei ihrer Dechlorirung Pyrocinchonsäure giebt und bei Einwirkung von Reduktionsmitteln hauptsächlich diejenige Butylendicarbonsäure — neben isomeren Säuren — liefert, welche wir nach ihrer Synthese aus α -Brompropionsäure und molekularem Silber für die symmetrische Dimethylbernsteinsäure halten, als das symmetrische α -Dichlorsubstitut der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure bezeichnen und demnach ihre Entstehung durch folgende Gleichung ausdrücken zu dürfen:



Ueberführung der Dichloradipinsäure in Pyrocinchonsäure.

10 g Dichloradipinsäure wurden in Benzol mit 50 g molekularem Silber am Rückflusskühler 30 Stunden gekocht. Das Filtrat vom Chlorsilber und Silber schied beim Erkalten noch eine reichliche

¹⁾ Da Dimethylacetylen: $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---C---} \\ | \\ \text{CH}_3\text{---C---} \end{array}$ Crotonylen ist, so kann die Pyro-

cinchonsäure auch als Crotonylendicarbonsäure und die Dichlordimethylbernsteinsäure als das Dichloradditionsprodukt der Crotonylendicarbonsäure betrachtet werden.

Menge von unveränderter Dichloradipinsäure aus, und die hiervon getrennte Lösung hinterliess beim Eindunsten einen braunen, sauren Syrup, der beim Vermischen mit Wasser eine kleine Menge blätteriger Krystalle lieferte, die, durch Destillation mit Wasser gereinigt, den Schmelzpunkt wie alle anderen Eigenschaften des Pyrocinchonsäureanhydrids zeigten.

Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi in alkalischer Flüssigkeit auf Dichloradipinsäure.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässrige Lösung von 10 g resp. 5 g Dichloradipinsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade während 1—2 Tagen haben wir zwei Säuren von der Zusammensetzung einer Adipinsäure, die bei 193—194° schmelzende, von uns als symmetrische Dimethylbernsteinsäure angesprochene Butylendicarbon-säure und die bei 240—241° schmelzende dieser Säuren erhalten, welche aus jener Säure, wie wir in dem ersten Theile dieser, unserer Abhandlung gezeigt haben, leicht durch Erhitzen auf 200° und Aufnahme des dabei entstehenden Anhydrides in Wasser erhalten werden kann und sich vielleicht zu der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure so verhält wie die Fumarsäure zu der Maleinsäure. Beide Säuren wurden der alkalischen Flüssigkeit, die bei dem Reduktionsversuche resultirte, nach dem Ansäuern mittelst Salzsäure, durch Aether entzogen und durch fraktionirte Krystallisation aus Wasser verhältnissmässig leicht von einander getrennt, da die bei höherer Temperatur schmelzende Säure viel schwerer in Wasser löslich ist, als die Säure von niedrigerem Schmelzpunkte. Die beiden so erhaltenen Säuren glichen in ihren Eigenschaften und in ihrem Verhalten vollständig den durch Reduktion aus der Pyrocinchonsäure erhaltenen Verbindungen vom gleichen Schmelzpunkte.

Bei dem einen Versuche war vorwiegend die bei 240—241° schmelzende Säure, bei dem anderen hingegen wesentlich die Säure von niedrigerem Schmelzpunkte entstanden, obgleich anscheinend die Versuchsbedingungen dieselben waren.

0.350 g des Silbersalzes der bei 240—241° C. schmelzenden Säure gaben 0.2092 g Ag = 59.8 pCt.

0.1316 g des Silbersalzes der bei 193—194° C. schmelzenden Säure gaben 0.0772 g Ag = 59.5 pCt.

Die Formel $C_6H_8Ag_2O_4$ verlangt 60.0 pCt. Ag.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher die Adipinsäure vom Schmelzpunkte 193—194° in die bei 240—241° schmelzende Säure übergeht, konnte die bei Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi in

alkalischer Flüssigkeit aus Pyrocinchonsäure und auch aus Dichloradipinsäure resultierende Säure von dem höheren Schmelzpunkte nicht direkt, sondern indirekt durch molekulare Umlagerung, etwa bedingt durch die Wärme und das Alkali aus der anderen Säure, entstanden sein. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir Adipinsäure vom Schmelzpunkte 193—194⁰ in einem grossen Ueberschusse von Kalilauge gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, den trockenen Rückstand längere Zeit erhitzt und dann in Wasser aufgenommen. Aether entzog der mit Schwefelsäure übersättigten Lösung nur völlig unveränderte Adipinsäure. Hiernach darf man annehmen, dass die beiden in Rede stehenden Säuren neben einander aus der Pyrocinchonsäure, wie aus der Dichloradipinsäure entstehen und nicht etwa, was in dem ersten Theile dieser Abhandlung als möglich hingestellt wurde, nach einander.

Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf Dichloradipinsäure in saurer Lösung.

Als Produkte der Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf eine alkoholische Lösung von Dichloradipinsäure haben wir bei Anwendung von im Ganzen ungefähr 6—7 g Säure mit Bestimmtheit zwei verschiedene Adipinsäuren nachweisen können. Nachdem unter jeweiligem Zusatz von Schwefelsäure die Lösung von Dichloradipinsäure beiläufig 12 Stunden mit dem Zink bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gewesen war, wurde die alkoholische Flüssigkeit vom ungelösten Zink abgossen und dann der Alkohol abdestillirt. Das Destillat erwies sich frei von flüchtigen Säuren. Der Destillationsrückstand wurde mit überschüssiger Sodalösung vermischt, das Filtrat vom basischen Zinkcarbonat mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterliessen einen grösstentheils sofort krystallinischen Rückstand, sowie in geringerer Menge einen öligen Körper, der erst nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Durch fraktionirte Krystallisation aus Wasser gelang es das Gemisch in zwei Säuren zu zerlegen, von welchen die eine, am schwersten lösliche und in grössester Menge entstandene, sich als identisch mit der zwischen 193 und 194⁰ schmelzenden symmetrischen Dimethylbernsteinsäure erwies.

0.3065 g des lufttrocknen Bleisalzes, welches aus der bei 193 bis 194⁰ schmelzenden Adipinsäure dargestellt war, verloren bei 120⁰ 0.0159 g H₂O = 5.2 pCt. H₂O. Beim Erhitzen bis auf 150⁰ fand keine weitere Gewichtsabnahme statt. Das Salz lieferte nun 0.2520 g PbSO₄, entsprechend 56.1 pCt. Pb im lufttrockenen oder 59.2 pCt. Pb im getrockneten Salze.

Hiernach entspricht das Salz der Formel $C_6H_8PbO_4, H_2O$, welche 56.0 pCt. Pb und 4.9 pCt. H_2O verlangt, während die Formel $C_6H_8PbO_4, 59.0 Pb^1)$ erfordert.

Aus den letzten Mutterlaugen der bei 193—194° schmelzenden Adipinsäure resultirte in sehr geringer Menge eine Säure in kleinen, weissen, bei 97—98° schmelzenden Blättchen, welche, nach dem Silbergehalte des durch Fällung der Lösung ihres Ammonsalzes mit Silbernitrat dargestellten neutralen Silbersalzes zu schliessen, aus einer Säure von der Zusammensetzung der Adipinsäuren bestanden.

0.1045 g des Salzes gaben 0.0630 g Ag = 60.2 pCt. Ag.

Die Formel $C_6H_8Ag_2O_4$ verlangt 60.0 pCt. Ag.

Von Tate²⁾ ist durch Verseifung des aus Natriummalonsäureäther mit Jodpropyl entstehenden Aethers eine bei 96° schmelzende, aus Aether in farblosen Tafeln krystallisirende Säure dargestellt und als Propylmalonsäure: $CH \text{---} CH_2 \text{---} C_2H_5 \text{---} \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ angesprochen worden. Wir glauben, dass unsere Säure aus Dichloradipinsäure mit dieser Propylmalonsäure identisch ist. Eine wesentliche Stütze für diese Ansicht finden wir in dem Verhalten der Säure bei etwa 150°, bei welcher Temperatur sich die Propylmalonsäure in Kohlensäure und normale Valeriansäure zerlegen soll. Als wir unsere Adipinsäure in einem Röhrchen auf jene Temperatur erhitzen, trat lebhaft Gasentwicklung und völlige Verflüchtigung der Substanz ein. Huggenberg³⁾ hat allerdings aus dem mittelst Acetbernsteinsäureäther, Natrium und Jodäthyl entstehenden Aethylacetsuccinsäureäther eine Adipinsäure, die Aethylbernsteinsäure, erhalten, womit unsere Säure, da sie genau denselben Schmelzpunkt hat, wie die Aethylbernsteinsäure auch identisch sein könnte. Nun hat aber Huggenberg nicht

1) Nach v. Meyer soll das Salz zwischen 100 und 140° kein Krystallwasser verlieren, aber bei letzterer Temperatur noch $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser festhalten, wie schon in dem I. Theile dieser Abhandlung erwähnt wurde. Wir haben mittlerweile die Verbindung wiederholt dargestellt und immer gefunden, dass sie schon beim Erhitzen bis auf etwa 120° völlig wasserfrei wird. Allerdings scheint sie mit wechselnden Mengen Wasser auftreten zu können. Das oben im Texte erwähnte Salz enthielt 5.2 pCt. H_2O ; in dem I. Theile der Abhandlung haben wir ein Salz mit 13.5 pCt. H_2O beschrieben, und einmal erhielten wir unter anscheinend völlig gleichen Bedingungen ein Salz, welches beim Erhitzen im lufttrocknen Zustande bis auf 130° sogar nur 2.2 pCt. H_2O verlor, dann aber, wie die Gewichtsconstanz nach dem Erhitzen bis auf 180° und der Bleigehalt bewiesen, ebenfalls kein Krystallwasser mehr enthielt.

2) Inauguraldissertation; s. d. I. Theil dieser Abhandlung.

3) Ueber α -Aethylacetsuccinsäureester und Aethylsuccinsäure; Ann. Chem. Pharm. CLXII, 146.

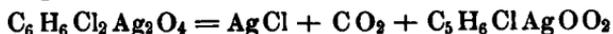
angegeben, dass seine Säure beim Erhitzen eine ähnliche Zersetzung, wie die Propylmalonsäure erfahre und so glauben wir denn mindestens vorläufig die Identität unserer Säure mit der Tate'schen annehmen zu dürfen.

In den mittleren Fractionen, welche beim Umkrystallisiren des bei Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf Dichloradipinsäure erhaltenen Säuregemisches sich ergaben, welche bei etwa 120° zu schmelzen begannen, aber erst bei 130° völlig geschmolzen waren, wird höchst wahrscheinlich noch eine dritte Adipinsäure, nämlich die in dem I. Theile dieser Abhandlung als Reduktionsprodukt der Pyrocinchonsäure erwähnte, bei 118—120° schmelzende Säure enthalten gewesen sein. Zur Isolirung derselben reichte aber die zur Verfügung stehende Menge des Materials nicht hin.

Somit entstehen unter geeigneten Bedingungen bei der Reduktion der Dichloradipinsäure bestimmt nicht weniger als drei, höchst wahrscheinlich sogar vier verschiedene Butylendicarbonsäuren, bei der Reduktion der Pyrocinchonsäure deren drei — im Ganzen aber nachgewiesener Maassen aus beiden verwandten Säuren vier isomere Adipinsäuren, eine Erkenntniss, welche wohl dazu angethan ist, hier wie in analogen Fällen zur Vorsicht bei Rückschlüssen auf die Constitution der Muttersubstanzen zu mahnen.

Verhalten des Silbersalzes der Dichloradipinsäure beim Erhitzen in Wasser.

Erhitzt man das auf oben angegebene Weise zu erhaltende Silbersalz der Dichloradipinsäure unter Wasser, so erleidet dasselbe eine interessante Zersetzung: schon unter 100° findet unter Bildung von Chlorsilber lebhafte Gasentwicklung, welche auf dem Austritt von Kohlensäure beruht, statt, und wenn man nun weiter, bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt, welcher Punkt in etwa einer halben Stunde erreicht ist, so enthält die vom Chlorsilber heiss getrennte Flüssigkeit nicht mehr unverändertes dichloradipinsaures Silber, sondern das Silbersalz einer neuen einbasischen Säure, deren Bildung die Gleichung:



veranschaulicht. Versetzt man die wässrige Flüssigkeit, worin sich das Chlorsilber befindet, mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, filtrirt vom Chlorsilber ab, schüttelt wiederholt mit Aether aus, und lässt die ätherische Lösung verdunsten, so bleibt die neue Säure als weisse, blättrig krystallinische Masse zurück, welche nach dem Pressen zwischen Papier leicht durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser in den Zustand völliger Reinheit übergeführt werden kann.

und in diesem schneeweisse, atlasglänzende, leichte Blättchen bildet, die sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, weniger in heissem Wasser lösen, in kaltem Wasser dagegen schwerlöslich sind. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 68—69°; sie lässt sich leicht ohne Zersetzung sublimiren und ebenso leicht mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Der Schmelzpunkt der sublimirten, aus kleinen Nadeln bestehenden Säure liegt unverändert bei 68—69°.

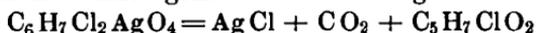
I. 0.2702 g gaben 0.4395 g CO₂ und 0.1265 g H₂O.

II. 0.2735 g gaben 0.2940 g AgCl.

III. 0.2115 g gaben 0.2278 g AgCl.

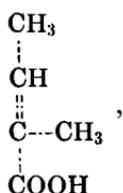
Berechnet		Gefunden			
nach Formel C ₅ H ₇ ClO ₂		I.	II.	III.	
C ₅	60	44.4	—	—	pCt.
H ₇	7	5.2	—	—	»
Cl	35.5	—	26.6	26.6	»
O ₄	32	—	—	—	»
<hr/>					
	134.5				100.0

Wiederholt beobachteten wir, dass auf Zusatz von Silbernitratlösung zu der wässrigen Lösung der Dichloradipinsäure, schon bevor wir Ammoniakflüssigkeit hinzufügten, sich ein Silbersalz ausschied. Dieses ist das saure Silbersalz der Dichloradipinsäure; es zerlegt sich beim Erhitzen in Wasser gemäss der Gleichung:

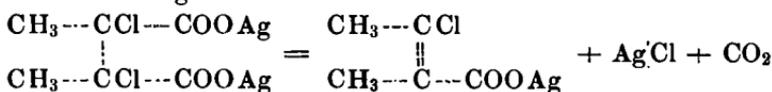


in Kohlensäure, Chlorsilber und die freie Säure C₅H₇ClO₂.

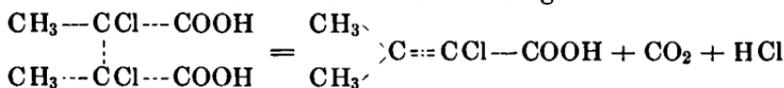
Was die Constitution der neuen Säure anbelangt, so könnte man dieselbe nach ihrer Bildung aus dem Silbersalze der zweifach gechlorten symmetrischen Dimethylbernsteinsäure am ungezwungensten als ein Monochlorsubstitut der Methylcrotonsäure (Tiglicsäure):



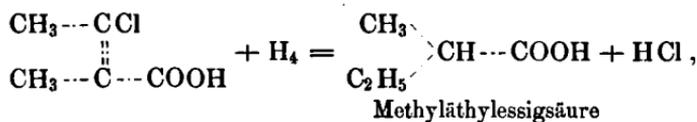
oder aber, nicht ganz so ungezwungen, als eine Dimethylchlorakrylsäure auffassen. Die Bildung und Struktur jener Säure würde sich aus der Gleichung:



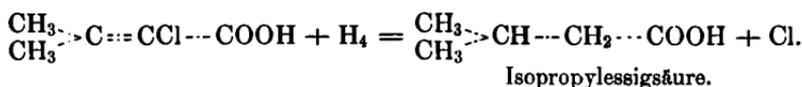
ergeben, während die Entstehung der Dimethylchlorakrylsäure und deren Struktur ihren Ausdruck in der Gleichung:



fände. Die Frage nach der Constitution der Verbindung hoffen wir durch Ueberführung derselben in eine Säure von der Zusammensetzung der Valeriansäure — mittelst nascirenden Wasserstoffs — lösen zu können. Ist sie Chlortiglinsäure, so wird daraus Aethylmethyllessigsäure, anderenfalls aber Isopropyllessigsäure resultiren, denn:

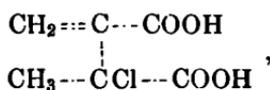


oder aber

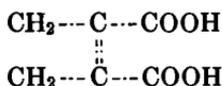


Verhalten der Dichloradipinsäure gegen alkoholisches Kali.

Aehnlich wie Dichlorpropionsäure und Dibrompropionsäure bei Behandlung mit Kali unter Abspaltung je eines Moleküles Salzsäure resp. Bromwasserstoff Chlor- resp. Bromakrylsäure geben, und wie sich α - und β -Dibrombernsteinsäure unter der Einwirkung desselben Agens in Acetylendicarbonsäure verwandeln, konnte unter gleichen Bedingungen die Dichloradipinsäure bei Abspaltung von 1 Molekül Salzsäure in eine Säure von der Formel:



oder bei Austritt beider Chloratome als Salzsäure in Aethylenacetylendicarbonsäure:

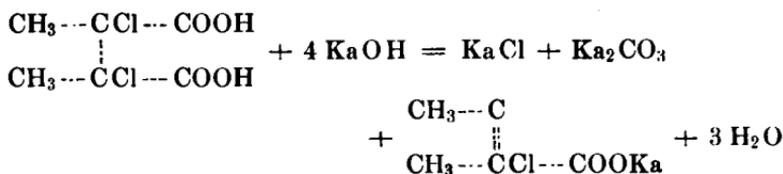


übergehen. Es war aber auch denkbar, dass sich unter den in Rede stehenden Verhältnissen von der Dichloradipinsäure ausser Salzsäure noch Kohlensäure abtrennte, ähnlich wie bei Einwirkung von Kali, z. B. die Bromhydrotiglinsäure und die Brommethylakrylsäure, unter Austritt von Salzsäure und Kohlensäure, Pseudobutylen resp. Allylen geben, ja die Tribrombernsteinsäure schon beim blossen Kochen ihrer wässrigen Lösung in Bromwasserstoff, Kohlensäure und Dibromakrylsäure gespalten wird.¹⁾

Der Versuch, bei welchem wir auf eine alkoholische Lösung von Dichloradipinsäure eine gleiche Lösung von Aetzkali im Verhältnisse

¹⁾ Fittig und Petri, Ann. Chem. Pharm. CCXV, 69.

von 1 Molekül Säure auf 4 Moleküle Kali einwirken liessen, hat nun ergeben, dass die Reaktion im Sinne der Gleichung:



sich vollzieht, dass sich also unter Austritt von Kohlensäure und Salzsäure das Kaliumsalz derselben Säure bildet, welche bei der Zersetzung des dichloradipinsäuren Silbers in Wasser — neben Chlorsilber und Kohlensäure — entsteht.

5 g Dichloradipinsäure wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 5.2 g Aetzkali in 50 ccm Alkohol gemischt; es schieden sich zunächst fett glänzende Blättchen des Kaliumsalzes der Dichloradipinsäure aus, an deren Stelle nach 2stündigem Erhitzen im Wasserbade eine pulverige Abscheidung trat, welche nach dem Erkalten der Flüssigkeit gesammelt, mit Alkohol gewaschen, sich in verdünnter Salpetersäure unter stürmischer Gasentwicklung (Kohlensäure) auflöste; die salpetersaure Lösung gab mit Silbernitrat gefällt 3.61 g AgCl, entsprechend 0.89 g Cl. Es war hiernach bei Einwirkung von Kali aus der Dichloradipinsäure 1 Atom Chlor als Kaliumchlorid ausgetreten. (Die Theorie verlangt aus 5 g Säure 0.821 g Chlor; gefunden 0.89 g Chlor.)

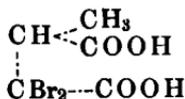
Das Filtrat vom Chlorkalium und Kaliumcarbonat wurde im Wasserbade bis zur Verflüchtigung des Alkohols eingedampft, dann mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt und mit Aether ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung hinterliess eine krystallinische Substanz, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser in prachtvoll atlasglänzende, weisse Blättchen übergeführt wurde, welche, wie die oben beschriebene Chlortiglinsäure bei 68—69° schmolzen und überhaupt alle Eigenschaften dieser Verbindung besaßen. Wie durch alkoholisches Kali so wird auch durch wässrige Kalilauge, ja sogar durch eine Lösung von Kaliumcarbonat die Dichloradipinsäure ausserordentlich leicht in Chlortiglinsäure übergeführt¹⁾.

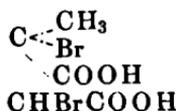
Wir können diese Mittheilungen über das Verhalten der Dichloradipinsäure gegen Kali u. s. w. nicht schliessen ohne kurz auf die Analogie zwischen unserer Säure und einer gewissen Kategorie von

¹⁾ Während des Druckes dieser Abhandlung haben wir nachgewiesen, dass schon durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre einige Stunden auf ungefähr 110° die Dichloradipinsäure völlig in Kohlensäure, Salzsäure und Chlortiglinsäure verwandelt wird.

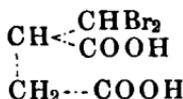
Dihalogensubstituten der homologen Brenzweinsäure hingewiesen zu haben. Bekanntlich spaltet sich die Citradibrombrenzweinsäure:



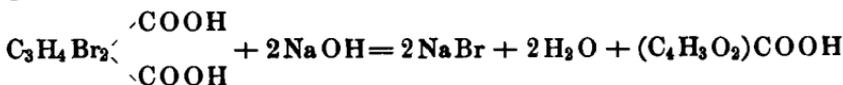
schon beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure, Bromwasserstoff und Brommethakrylsäure ¹⁾ und die Mesadibrombrenzweinsäure:



ebenso leicht unter der Einwirkung von Alkalien in Kohlensäure, Bromwasserstoff und zwei isomere Brommethakrylsäuren ²⁾; die isomere Itadibrombrenzweinsäure:



dagegen tauscht bei Digestion ihrer wässerigen Lösung mit Silberoxyd beide Bromatome gegen Hydroxyl aus und giebt die der Weinsäure homologe »Itaweinsäure« ³⁾. Bei Einwirkung von Alkalien treten allerdings aus der Itadibrombrenzweinsäure sogar beide Bromatome als Bromnatrium aus und es entsteht, ohne Abspaltung von Kohlensäure, gemäss der Gleichung:



eine einbasische Säure, die Aconsäure ⁴⁾, indem, muthmaasslich ganz wie bei der Bildung der Chlortiglinsäure aus der Dichloradipinsäure, der zur Erzeugung des einen Moleküles Bromwasserstoff erforderliche Wasserstoff dem einen Carboxyl der ursprünglichen Säure entlehnt wird.

Hiernach scheinen diejenigen Disubstitute der in Rede stehenden Säuren, welche, wie die Mesa- und Citradibrombrenzweinsäure und unsere Dichloradipinsäure, die Halogenatome mit dem dem Carboxyl benachbarten Kohlenstoffatome verbunden enthalten, ganz besonders, schon bei Einwirkung von schwachen Basen, bez. in sich selbst unter ge-

¹⁾ Vergl. Kekulé, Ann. Chem. Pharm., Suppl. II, 96 und Fittig ebend. CLXXXVIII, 84 und CCVI, 1.

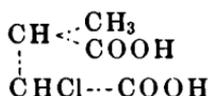
²⁾ Vergl. Kekulé, Ann. Chem. Pharm., Suppl. II, 102 und Fittig und Krusemark, Ann. Chem. Pharm. CCVI, 2.

³⁾ Vergl. Kekulé, Ann. Chem. Pharm., Suppl. I, 338; Cahours, ebend. II, 76 und 340; Swarts, Ztschr. f. Chem. 1867, 651.

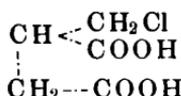
⁴⁾ Vergl. namentlich Meilly, Ann. Chem. Pharm. CLXXI, 153.

eigneten Bedingungen befähigt zu sein, unter Verlust von Kohlensäure und eines ihrer Halogenatome in Gestalt von Halogenwasserstoff, in Monohalogensubstitute ungesättigter Säure übergeführt zu werden, während die Substitute, worin die Halogenatome, wie in der Itadibrombrenzweinsäure, mit einem anderen als dem bezeichneten Kohlenstoffatome verbunden angenommen werden, unter den angedeuteten Bedingungen für ihr Halogenatom Hydroxyl eintauschen.

Dem entsprechend spaltet sich die Citrachlorbrenzweinsäure:



beim Erhitzen ihrer mit kohlensaurem Natrium übersättigten wässrigen Lösung in Kohlensäure, Salzsäure und Methakrylsäure¹⁾ und analog verhält sich die Citrabrombrenzweinsäure, wogegen die entsprechenden Itaverbindungen z. B. die Itachlorbrenzweinsäure:

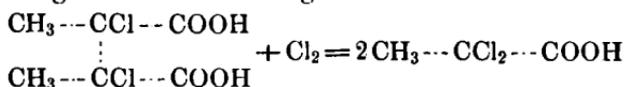


bei gleicher Behandlung ihr Halogenatom gegen Hydroxyl austauschen. Durch eingehenderes Studium der weiteren hier in Betracht zu ziehenden thatsächlichen Verhältnisse wird sich zweifellos eine Gesetzmässigkeit ergeben.

Interessant erscheint endlich auch die Stabilität des Silbersalzes unserer Chlortiglinsäure in siedendem Wasser, sowie die gleiche Beständigkeit der Silbersalze ähnlicher ungesättigter Säuren unter denselben Bedingungen. Selbst beim Kochen mit einem grossen Ueberschuss von Silbercarbonat während ungefähr einer halben Stunde blieb die Chlortiglinsäure unverändert. Aus der resultirenden, heiss gesättigten wässrigen Lösung schied sich das Silbersalz der Chlortiglinsäure in weissen, am Lichte sich schnell verändernden Nadeln ab, die selbst in heissem Wasser nur wenig löslich sind.

Verhalten der Dichloradipinsäure gegen Chlor.

Ein Versuch, die Dichloradipinsäure durch Chlor in α -Dichlorpropionsäure gemäss der Gleichung:



zurück zu verwandeln, hatte keinen Erfolg. Einige Gramm der Säure wurden in einem Strome des trocknen Gases gelinde erwärmt; die

¹⁾ Vergl. Fittig und Landolt, Ann. Chem. Pharm. CLXXXVIII, 83.

Säure sublimirte darin ohne jede Veränderung; der Schmelzpunkt des Sublimates lag übereinstimmend mit dem der Dichloradipinsäure bei 185°. Wahrscheinlich wird jedoch unter günstigeren Bedingungen die angestrebte Rückverwandlung möglich sein.

Weitere Mittheilungen über Dichloradipinsäure, Pyrocinchonsäure, sowie auch über Chlortiglinsäure, behalten wir uns vor.

165. H. Köhler: Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise des Anthracens.

(Eingegangen am 16. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

K. E. Schulze spricht in seiner Arbeit »Ueber hochsiedende, im Steinkohlentheer enthaltene Phenole«¹⁾ die Ansicht aus, dass die primären Produkte der trockenen Destillation der Steinkohlen Phenole sind. Diese sollen dann bei weiterer Einwirkung der Hitze theilweise unter Bildung von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen Wasser abspalten, während ein anderer Theil derselben zu niedriger siedenden Kohlenwasserstoffen reducirt, oder endlich durch gänzlichen Zerfall der Moleküle in Leuchtgas übergeführt wird. Ein Theil derselben entgeht unzersetzt der Einwirkung der Hitze, sobald ein Gleichgewichtszustand zwischen den einzelnen Reactionen eingetreten ist. Zu dieser Theorie der Theerbildung gelangt Schulze durch die Beobachtung, dass die von ihm aus dem Anthracenöl abgeschiedenen Phenole sich beim Destilliren theilweise unter Abscheidung von Wasser zu flüssigen Kohlenwasserstoffen zersetzen. Schon vor längerer Zeit habe ich in hiesiger Fabrik eine Beobachtung gemacht, auf die ich durch die Veröffentlichung des Herrn Schulze wieder aufmerksam gemacht worden bin, und die geeignet erscheint, die Anschauungen desselben bis zu einem gewissen Grad zu unterstützen. Gelegentlich der Verarbeitung der hochsiedenden Antheile der rohen Carbonsäure, der sogenannten Cresylsäure, wurde ein gusseiserner Kessel mit den von etwa 205° an aufwärts siedenden Rückständen beschickt. Das verwendete Produkt war, vermöge seiner Darstellungsweise, völlig frei von Kohlenwasser-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 143.