

Ein ganz ähnliches Verfahren wende ich an, um zu zeigen, dass Chlor und Brom, mit Ammoniak zusammengebracht, Stickstoff und die bezüglichen Wasserstoffsäuren erzeugen.

Eine dünnwandige kleine Röhre fülle ich mit ganz starker Ammoniaklösung und bringe sie in eine Flasche hinein, durch welche ein starker Chlorstrom fährt. Wenn die Röhre zersprungen ist und Ammoniak mit dem Halogen zusammen kommt, so tritt eine heftige Reaction ein und Wasser (oder besser angesäuertes Wasser), über welchem die Flasche geöffnet wird, steigt in die Flasche bis $\frac{2}{3}$ hinein.

Mit derselben einfachsten Vorrichtung zeige ich bei Vorlesungen die Reactionen von Ammoniak auf Chlorwasserstoffsäuregas, von Schwefelwasserstoffgas auf Metallsalze. — Das Chlorblei ist ganz geeignet, die Entstehung der Chlorwasserstoffsäure nachzuweisen, welche durch Wasser gänzlich absorbirt wird.

Reggio Emilia, im Januar 1889.

102. Th. Zincke und Fr. Küster: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Brenzcatechin und *o*-Amidophenol. II.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

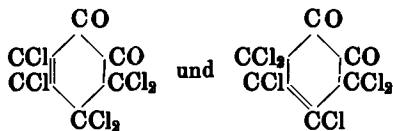
(Eingegangen am 12. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Constitution des Hexachlordiketo-R-Hexens; Ueberführung desselben in Propylidenessigsäure.

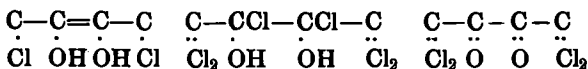
In unserer ersten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand haben wir gezeigt, dass die Einwirkung von Chlor auf Brenzcatechin und *o*-Amidophenol so verläuft, dass schliesslich aus beiden Verbindungen ein und dasselbe Product: ein Hexachlordiketo-R-hexen $C_6Cl_6O_2$ entsteht. Die Constitution dieses Diketons blieb einstweilen fraglich; sie folgt weder unmittelbar aus den Bildungsweisen desselben, noch lässt sie sich aus den beschriebenen Umsetzungen mit Sicherheit ableiten; letztere lassen nur erkennen, dass keine Spaltung des Benzolringes eingetreten ist und dass den CO-Gruppen mindestens eine CCl_2 -Gruppe benachbart steht; die Ueberführung in Tetrachlorbrenzcatechin und die Umwandlung in eine Pentachlorbutencarbonsäure können in dieser Beziehung als beweisend angesehen werden.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2719.

Zwei Formeln schienen uns deshalb vorzugsweise in Betracht zu kommen:



von denen wir der letzteren den Vorzug gegeben haben, ausgehend von der Annahme, dass die Bildung der beiden Ketogruppen aus den Hydroxylen des zunächst entstehenden Tetrachlorbrenzcatechins¹⁾ durch Addition von 2 Cl₂ und Abspaltung von 2 HCl zu Stande gekommen sei:



Eine Oxydation dieses Derivates zu Tetrachlor-*o*-chinon im Verlauf der Reaction erschien uns weniger wahrscheinlich, obgleich das letztere von dem Einen von uns auf diese Weise unter allerdings etwas abweichenden Bedingungen — es wurde in der Wärme operirt — dargestellt worden ist.

Tritt aber thatsächlich das *o*-Benzochinonderivat als Zwischenproduct auf, so gewinnt die Frage nach der Constitution des Hexachlordiketo-*R*-hexens eine andere Gestalt; die von uns benutzte Formel ist dann kaum zulässig; man wird vielmehr die erstere in Betracht ziehen müssen.

Eine genaue Prüfung dieser Verhältnisse war daher geboten; es musste aus dem Tetrachlor-*o*-benzochinon ein Hexachlordiketohexen dargestellt und genau mit dem auf anderem Wege erhaltenen verglichen werden.

Die damals in dieser Richtung ausgeführten Versuche ergaben, wie schon hervorgehoben wurde, kein entscheidendes Resultat; wir erhielten eine im Aussehen und Verhalten gleiche, aber im Schmelzpunkt etwas abweichende Verbindung und hielten, da grosse Verschiedenheiten zwischen zwei Körpern, wie sie durch obige Formeln ausgedrückt werden, kaum zu erwarten sind, Isomerie nicht für ausgeschlossen.

Nur ein ganz genauer Vergleich namentlich in krystallographischer Hinsicht konnte hier entscheiden; dieser ist jetzt mit Anwendung von genügendem Material ausgeführt worden und hat sich dabei ergeben, dass der durch Addition von 2 Atomen Chlor aus dem Tetrachlor-

¹⁾ Der Verlauf der Reaction bei Anwendung von *o*-Amidophenol lassen wir unerörtert, da das Endproduct, um dessen Constitution es sich handelt, das gleiche ist.

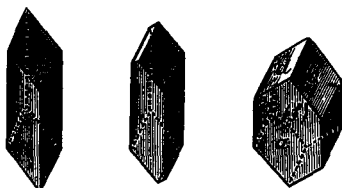
o-benzochinon entstehende Körper identisch ist mit dem Hexachlordiketohexen aus Brenzcatechin und *o*-Amidophenol.

Die Verschiedenheiten im Schmelzpunkt, welche wir früher beobachtet haben, beruhen auf verschiedenem Wassergehalt; die Verbindung $C_6Cl_6O_2, 2H_2O$ verliert beim Umkrystallisiren leicht etwas Wasser, wodurch der Schmelzpunkt erhöht wird; constant wird derselbe erst dann wieder, wenn die Verbindung $C_6Cl_6O_2, H_2O$ entstanden ist, welche beim Umkrystallisiren kein Wasser abgibt.

In der folgenden Tabelle sind die Schmelzpunkte der auf verschiedenen Wegen dargestellten Hexachlordiketo-*R*-hexene und ihrer Umwandlungsproducte zusammengestellt:

	Aus <i>o</i> -Amidophenol	Aus Brenz- catechin	Aus Tetrachlor- <i>o</i> -Benzo- chinon
Hexachlordiketo- <i>R</i> -hexen, $C_6Cl_6O_2$			
Mit 2 Molekülen Wasser; aus Aether-Benzin in der Kälte umkrystallisirt	Bei 88° Bildung von Tröpfchen; bei 93° unscharf. Schmelzen	ebenso	ebenso
Mit 1 Molekül Wasser; aus vorigem durch wieder- holtes Umkrystallisiren aus heissem Benzin erhalten	Ohne Bildung von Tröpfchen nicht ganz scharf bei 98 bis 99°	ebenso	ebenso
Hexachlorpentenoxy-car- bonsäure, $C_6Cl_6OHCOOH$	Schmp. 111°	ebenso	ebenso
Pentachlorbuten- carbonsäure, C_4Cl_5COOH	Schmp. 127°	Schmp. 126 bis 127°	Schmp. 127°

Die Krystallform ¹⁾ der auf verschiedenem Wege dargestellten und aus Aether-Benzin umkrystallisirten Hexachlordiketone mit 2 Molekülen Wasser zeigten keine Verschiedenheiten, bei allen dreien wurden Formen beobachtet wie sie die folgenden Figuren darstellen:



I.

II.

III.

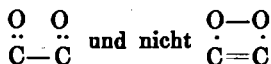
¹⁾ Die Messungen sind von Fr. Küster im hiesigen mineralogischen Institut ausgeführt worden.

Die Form I, ein einfaches schiefwinkliges Prisma ist am leichtesten zu erhalten, II und noch mehr III bilden sich nur bei recht gleichmässiger Temperatur und langsamen Verdunsten; zum Messen wurden die letzteren benutzt, wobei *d*, *b* und (*e*) recht gute Bilder gaben, weniger gute dagegen *c* und namentlich *a* und (*f*), welche immer muschelrig erhalten wurden.

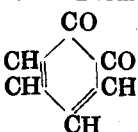
Die Winkel wurden von *d* aus gemessen und ergab sich Folgendes:

aus <i>o</i> -Amidophenol	aus Tetrachlor- <i>o</i> -chinon
$d:e = 79^\circ 16\frac{1}{2}'$	$79^\circ 18'$
$d:b = 100^\circ 31\frac{1}{2}'$	$100^\circ 32'$
$[d:c] = 44^\circ 7\frac{1}{2}'$	$44^\circ 17'$
$[d:f] = 122^\circ 7'$	$122^\circ 13'$
$[d:a] = \text{ca. } 53\frac{3}{4}^\circ$	$\text{ca. } 53^\circ$

Die Discussion über die Constitution des Hexachlordiketone wird durch diese Beobachtungen wesentlich vereinfacht: Sind die *o*-Chinone wirklich Diketone, enthalten sie die Gruppe



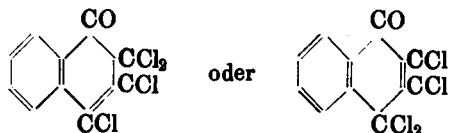
oder reagiren sie doch vorzugsweise als Diketone, so kann bei Zugrundelegung der Kekulé'schen Benzolhypothese nur die erste der oben gegebenen Formeln in Frage

kommen, da das *o*-Benzochinon nur durch  ausgedrückt werden kann.

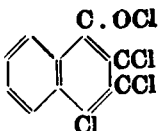
Die Auffassung der Chinone als Diketone wird wohl von den meisten Fachgenossen getheilt, sie muss in der That gegenüber der ältern ganz entschieden in den Vordergrund treten. Die hier berührten Versuche, sowie die Versuche von Zincke in der Naphtochinonreihe, von Zincke und Kegel bei den Ketoderivaten des Naphtalins sprechen durchaus zu ihren Gunsten.

Als Diketone sind die Chinone natürlich keine Benzol-derivate mehr und die Leichtigkeit mit welcher ihre Substitutionsproducte z. B. das Dichlor- α -naphtochinon, das Monochlor- β -naphtochinon, das Tetrachlor-*o*-benzochinon u. a. m. Chlor zu addiren vermögen, findet damit eine ausreichende Erklärung.

Auch die Existenz und das Verhalten verschiedener Ketochloride z. B. des Tetrachlorketonaphtalins



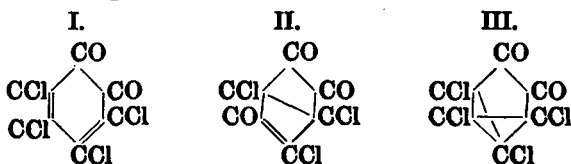
lassen sich nur verstehen, wenn die Chinone Diketone sind; jenes Ketchlorid ist ein wirkliches Chinonderivat und müsste

im Sinne der älteren Anschauung durch die Formel 

ausgedrückt werden, welche aber mit den Umsetzungen desselben nicht in Einklang zu bringen ist.

Nicht ganz so einfach stellt sich die Sache, wenn man bezüglich der Auffassung des Benzols einen allgemeineren Standpunkt einnimmt, etwa denjenigen, welchen der Eine von uns vor einiger Zeit¹⁾ kurz angedeutet hat, also im Benzol selbst sich die inneren Bindungen in einem labilen Zustand befindlich und ihrer Lage nach unbekannt denkt, während in den Benzolderivaten diese Bindungen bestimmte Stellungen einnehmen, welche aber in den verschiedenen Derivaten verschieden sein können oder wenn man noch weiter geht und das Vorhandensein innerer Bindungen im Benzol und den Benzolderivaten überhaupt verneint und das Eintreten derselben erst dann zugeibt, wenn das Derivat aufhört, ein Benzolderivat zu sein, welche Ansicht v. Baeyer kürzlich ausführlich besprochen und vertreten hat²⁾.

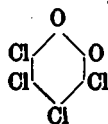
Es sind dann für das Tetrachlor-o-Benzochinon die folgenden Formeln³⁾ möglich:



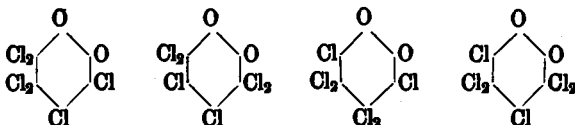
¹⁾ Diese Berichte XXI, 1032.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 103.

³⁾ Man kann diese Formeln, wenn man nur einfache Bindungen gelten lassen will, wie dieses neuerdings von einigen Seiten geschieht, in dem Ausdruck

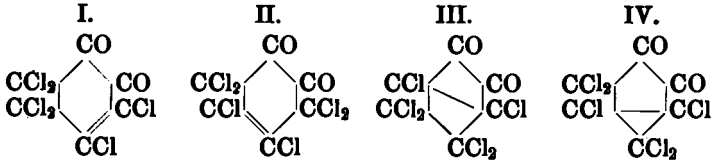


zusammenfassen, von welchem sich dann die Formeln:



herleiten würden, auf deren weitere Discussion wir aber Verzicht leisten.

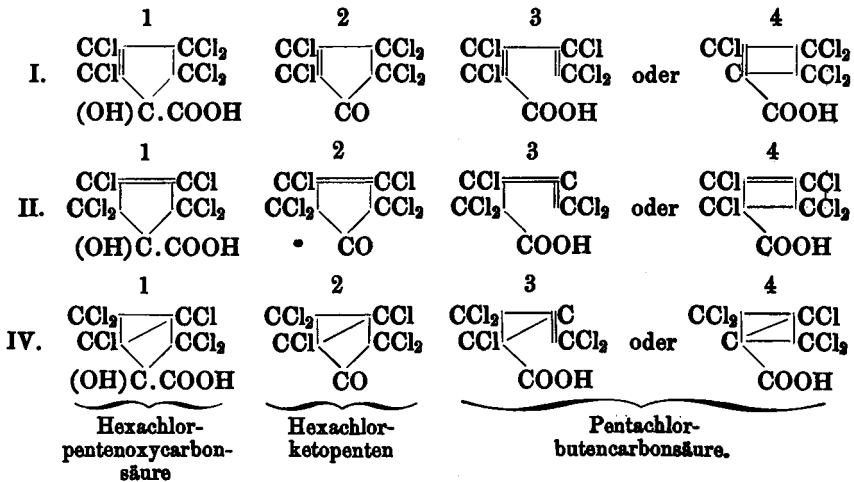
aus welcher sich vier verschiedene Hexachlordiketo-R-hexene ableiten lassen:



Das durch Formel III ausgedrückte Derivat kann aber bei den weiteren Erörterungen ausser Betracht bleiben, da die beobachteten Umwandlungen ganz entschieden dafür sprechen, dass den CO-Gruppen eine CCl_2 -Gruppe benachbart ist.

Aus dem Hexachlordiketohexen sind nämlich, wie wir schon mitgeteilt haben, durch drei auf einander folgende und glatt verlaufende Reaktionen (man erhält vom Endproduct ohne Schwierigkeit 70–80 pCt. der theoretischen Ausbeute) drei Verbindungen dargestellt worden: eine Hexachlorpentenoxy-carbonsäure, $\text{C}_6\text{Cl}_6(\text{OH})\text{COOH}$, ein Hexachlorketopenten, $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}$, und eine Pentachlorbuten-carbonsäure, $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{COOH}$; die Bildung dieser letzteren Säure ist nur verständlich, wenn CO und CCl_2 benachbart sind.

Interpretirt man nun diese Umwandlungen auf Grund der Formeln I, II und IV (Formel III bleibt aus den angeführten Gründen ausser Acht) und unter der Annahme, dass die beiden Pentenverbindungen die Kohlenstoffatome in ringförmiger Bindung enthalten, so erscheinen folgende Formeln für die in Rede stehenden drei Verbindungen als möglich:



Dass die aus dem Hexachlordiketo-R-hexen entstehende Säure einen fünfgliedrigen Ring enthält, kann aus ihrem Verhalten ge-

folgert werden; durch die Löslichkeit ihrer Aether in Alkali, durch Ueberführung dieser letzteren in eine in Alkali unlösliche Acetylverbindung¹⁾, sowie endlich durch die Oxydation zu einem ketonartigen Körper giebt sie sich als eine α -Oxycarbonsäure zu erkennen und eine solche Säure mit offener Kette lässt sich in einfacher Weise aus dem Hexachlordiketon nicht herleiten.

Aus obiger Zusammenstellung ergibt sich, dass wenn es gelingt, die Constitution des Endproductes zu ermitteln, man einen Rückschluss auf die Constitution der vorhergehenden Verbindungen bis hinauf zu dem Hexachlordiketohexen machen kann.

In erster Linie suchten wir nun bei dem Endproduct, der Pentachlorbutencarbonsäure zu ermitteln, ob noch doppelte Bindungen in ihr nachzuweisen seien, ob sich zwei oder gar vier Atome Chlor addiren liessen, erhielten hierbei aber nur negative Resultate, welche indessen nicht beweisend sind, da die in grosser Zahl bereits vorhandenen Chloratome die Addition verhindern können, so ist ja auch beim Hexachlordiketohexen, in welchem noch eine doppelte Bindung enthalten ist, die Addition von Chlor bis jetzt nicht gelungen.

Die weiteren Versuche bezogen sich dann auf den Ersatz der Chloratome durch Wasserstoffatome, wobei, wenn irgend möglich, eine Addition von Wasserstoff umgangen werden sollte; es stellte sich aber bald heraus, dass diese Addition schon eintritt, wenn noch Chlor vorhanden ist und so blieb nichts Anderes übrig, als den Wasserstoff im grösserem Ueberschuss anzuwenden. Erhielten wir hierbei eine gesättigte Fettsäure — eine Valeriansäure — so war wenigstens bewiesen, dass die Formeln, welche einen viergliedrigen Ring enthalten, nicht in Betracht kommen können.

Glücklicherweise geht die Reduction nicht so weit, wir erhielten in leidlich guter Ausbeute eine ungesättigte Säure, C_4H_7COOH , deren Constitution nun zu ermitteln war.

Trägt man sämmtlichen für die Pentachlorbutencarbonsäure entwickelten Formeln Rechnung, so muss die durch Reduction erhaltene Säure identisch sein mit einer der folgenden fünf Säuren:

1. $\overbrace{CH_2-CH_2-CH_2}^{\quad} - CH - COOH$, Tetramethylencarbonsäure.
2. $\begin{array}{c} CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_3-CH-CH-COOH \end{array}$, Methyltrimethylencarbonsäure.
3. $CH_2=CH-CH_2-CH_2-COOH$, Allylessigsäure.
4. $CH_3-CH=CH-CH_2-COOH$, Aethylidenpropionsäure.
5. $CH_3-CH_2-CH=CH-COOH$, Propylidenessigsäure.

¹⁾ Eine Analyse dieser Acetylverbindung ist noch nicht mitgetheilt worden; wir fanden 52.44 pCt. Chlor (0.1290 g lieferten 0.2735 g Chlorsilber), während sich 52.47 pCt. berechnen.

Die Tetramethylencarbonsäure kann aus den Säuren I 4, II 4 und IV 4 entstehen, die Trimethylencarbonsäure nur aus IV 3 und IV 4, die Allylessigsäure aus I 3, II 3 und IV 3, die Aethylidenpropionsäure nur aus II 3 und die Propylidenessigsäure endlich nur aus I 3.

Die durch Reduction erhaltene Säure addirte nun mit Leichtigkeit Brom unter Bildung eines flüssigen Bromids, enthält also augenscheinlich eine doppelte Kohlenstoffbindung und können somit die unter 1 und 2 aufgeführten Säuren bei der Vergleichung ausser Acht gelassen werden.

Von den drei dann noch bleibenden sind Allylessigsäure und Propylidenessigsäure bereits dargestellt worden und mit diesen beiden Säuren mussten wir daher unsere Säure sorgfältig vergleichen; stellte sie sich als verschieden von beiden heraus, so durften wir sie als Aethylidenpropionsäure ansehen.

Zum Vergleich wurden die beiden obigen Säuren nach den bekannten Methoden dargestellt; bezüglich der Allylessigsäure ergab sich sofort, dass sie verschieden war von der von uns durch Reduction erhaltenen Säure, die Siedepunktsdifferenz betrug etwa 10° , ausserdem liefert sie ein festes Bromid, während das von uns erhaltene nicht krystallisiren wollte. Mit der Propylidenessigsäure stimmte dagegen unsere Säure im Verhalten und in den Salzen so vollständig überein, dass wir an der Identität der beiden Säuren nicht zweifeln können und damit die Frage nach der Constitution der Pentachlorbutencarbonsäure als erledigt ansehen dürfen; dieselbe muss der Formel $\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}-\text{COOH}$ entsprechen, sie ist eine Pentolsäure mit zwei doppelten Bindungen und kann als $\alpha:\beta,\gamma:\delta$ Pentachlorpentolsäure bezeichnet werden.

Für das Hexachlorketopenten ergibt sich dann weiter

die Formel: $\begin{array}{l} \text{CCl}_2-\text{CCl}_2 \\ | \quad | \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{CCl}_2-\text{CCl}_2 \\ | \quad | \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{array}} \right\} \text{CO}$, für die Oxycarbonsäure:

$\begin{array}{l} \text{CCl}_2-\text{CCl}_2 \\ | \quad | \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{CCl}_2-\text{CCl}_2 \\ | \quad | \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{array}} \right\} \text{C(OH)COOH}$ und für das Hexachlordiketohexen:

$\begin{array}{l} \text{CCl}_2-\text{CCl}_2-\text{CO} \\ | \quad | \\ \text{CCl}=\text{CCl}-\text{CO} \end{array}$, also diejenige Formel, welche wir schon eingangs

aufgestellt haben, indem wir die Kekulé'sche Benzolhypothese zu Grunde legten und das *o*-Benzochinon als ein Diketon $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$


$\begin{array}{l} | \quad | \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CO} \end{array}$ betrachteten.


Man kann daher die Ueberführung des Brenzcatechins und *o*-Amidophenols durch das Tetrachlor-*o*-benzochinon hin-

durch in Propylidenessigsäure als einen experimentellen Beweis für die Constitutionsformel des *o*-Benzochinons und weiter des Brenzcatechins und *o*-Amidophenols ansehen. Auch als eine Stütze für die Kekulé'sche Benzolformel lässt sie sich recht gut verwerthen, da wohl zugegeben werden muss, dass Bindungen wie die folgenden:



in den beiden genannten Benzolderivaten nicht vorkommen können;

auch die von Claus befürwortete Formel  erscheint, wenigstens in der ursprünglichen Auffassung, als ausgeschlossen, da das von einem solchen Benzol sich ableitende *o*-Chinon doch wohl durch

 CO ausgedrückt werden müsste; in der Form jedoch, welche Claus kürzlich seiner Benzolformel gegeben hat, erscheint sie zulässig, nur will es uns bedünken, als ob dieselbe dann keine nennenswerthen Verschiedenheiten von der Kekulé'schen Formel aufweise.

Reduction der Pentachlorbutencarbonsäure.

Die Ueberführung der Pentachlorbutencarbonsäure in Propylidenessigsäure gelingt am besten mit Natriumamalgam und braucht man, da die Säure gegen verdünntes Alkali sehr beständig ist ¹⁾, keine besondere Vorsicht anzuwenden und das Alkali nicht mit Säure abzustumpfen.

Man übergiesst die gechlorte Säure mit der 10—15fachen Menge Wasser, fügt eine zur Lösung ausreichende Menge von Alkali hinzu und versetzt nach und nach mit etwa der 40—50fachen Menge 4procent. Natriumamalgam, wobei schliesslich, um die Reaction zu Ende zu führen, längere Zeit erwärmt werden muss. Die filtrirte, stark alkalische Flüssigkeit wird, um indifferente Producte zu entfernen, mit Aether ausgezogen, dann angesäuert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt; nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird letzterer abdestillirt und die Säure durch mehrmaliges Fractioniren gereinigt. Die Ausbeute ist leidlich gut, man erhält gegen 50 pCt. der berechneten Menge (innerhalb 5^o übergehend).

¹⁾ Beim Kochen mit concentrirtem Barytwasser, verdünntem Alkali oder kohlensaurem Natron wird der Säure kein Chlor entzogen; beim Kochen mit 33 pCt. Kalilauge tritt Zersetzung ein, das entstehende sauer reagirende Product war flüssig und gab keine gut charakterisirten Verbindungen.

Anfangs hofften wir die Reduction so leiten zu können, dass nur ein Austausch von Chlor, nicht aber eine Addition von Wasserstoff stattfände; es wurde daher mit weniger Natriumamalgam, etwas mehr als der berechneten Menge gearbeitet, die erhaltene flüssige, unzersetzte flüchtige Säure war aber noch chlorhaltig und enthielt bereits eine grössere Menge von Wasserstoff, als bei einfachem Austausch von Chlor gegen Wasserstoff möglich war. (Gefunden 58.38 pCt. Kohlenstoff, 8.07 pCt. Wasserstoff und 2.10 pCt. Chlor, während sich für $C_5H_6O_2$ berechnen: 61.22 pCt. Kohlenstoff und 6.12 pCt. Wasserstoff).

Danach findet schon Aufnahme von Wasserstoff, also Lösung einer Kohlenstoffbindung statt, während noch Chlor vorhanden ist; eine weitere Addition von Wasserstoff scheint sich mit Natriumamalgam hier ebenso wenig erreichen zu lassen, wie bei der Allylessigsäure, man darf daher mit einem grösseren Ueberschuss desselben arbeiten.

Die auf angegebene Weise erhaltene Säure bildete ein farbloses, den eigenartigen stechenden Geruch der flüchtigen Fettsäuren zeigendes Oel, in niedrigerer Temperatur (-15°) erstarrte es nicht; das specifische Gewicht (d_4^{16}) betrug 0.9825, der Siedepunkt lag zwischen 192° und 195° (kurzes Thermometer ganz im Dampf), die Hauptmenge destillirte bei 194° unter 757 mm Druck.

Die Analyse ergab:

0.2850 g lieferten 0.6272 g Kohlensäure und 0.2135 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_8O_2$	Gefunden
C	60.00	60.02 pCt.
H	8.00	8.34 „

In Chloroformlösung mit Brom zusammengebracht, findet Addition von Brom statt, es tritt sofort Entfärbung ein, welche erst langsamer verläuft, wenn nahezu 1 Molekül Brom zugefügt worden ist. Das entstandene Bromid war nicht zum Krystallisiren zu bringen und gab auch sonst keine charakteristischen Umwandlungsproducte.

Die Säure stimmt demnach in ihren Eigenschaften ganz gut mit der Säure überein, welche Komnenos durch Condensation von Propionsäure mit Malonsäure dargestellt und als Propylidenessigsäure beschrieben hat. Die vorliegenden Beobachtungen genügen aber nicht, um den Beweis der Identität beider Säuren zu erbringen, um so weniger, als Komnenos die Säure nicht völlig rein in Händen gehabt hat; ein directer Vergleich war hier durchaus nöthig.

Propylidenessigsäure aus Propionaldehyd und Malonsäure.

Bei der Darstellung sind wir genau den Angaben von Komnenos¹⁾ gefolgt, bemerkten aber bald, dass durch fractionirte

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 218, 166.

Destillation eine völlige Reinigung der Säure nicht zu erreichen war, es blieb immer in geringer Menge ein farbloses, eigenthümlich riechendes, indifferentes Oel beigemischt, und konnte dasselbe nur durch Lösen der Säure in kohlensaurem Natron und Ausschütteln mit Aether entfernt werden. Die wieder frei gemachte und mit Aether aufgenommene Säure wurde dann noch einige Mal der fractionirten Destillation unterworfen.

So gereinigt zeigte die Propylidenessigsäure folgende Eigenschaften: sie kochte in denselben Gefäßen und unter denselben Bedingungen, welche bei dem Reductionsproduct eingehalten wurden zwischen 193° und 197°, die Hauptmenge zwischen 195° und 196°, das spec. Gewicht (d_{4}^{16}) war = 0.9878; in Geruch und Aussehen stimmte sie ganz mit der oben beschriebenen Säure überein.

Es findet somit in Bezug auf spec. Gewicht und Siedepunkt eine kleine Verschiedenheit zwischen den beiden Säuren statt, welche aber so gering ist, dass wir nicht weiter an der Identität beider zweifelten. Um aber jedem Einwand zu begegnen, haben wir unter ganz gleichen Bedingungen noch eine Anzahl von Salzen dargestellt, deren Eigenschaften und Analysen hier folgen:

	Aus der durch Reduction dargestellten Säure	Aus Propylidenessigsäure
Baryumsalz, (C ₄ H ₇ COO) ₂ Ba	Fettglänzende Blättchen, von Wasser nur schwer benetzbar. In Alkohol und Aether löslich. Schmp. 265°. 0.2055 g lieferten 0.1430 g Baryumsulfat.	Kleine, glänzende Blättchen, sich gegen Wasser, Alkohol und Aether ebenso verhaltend. Schmelzpunkt gegen 270°. 0.2340 g lieferten 0.1614 g Baryumsulfat.
	Berechnet Gefunden Ba 40.90 40.89 pCt.	Berechnet Gefunden Ba 40.90 41.09 pCt.
Calciumsalz, (C ₄ H ₇ COO) ₂ Ca	Krystallisirt mit 1 Molekül Wasser, in Alkohol, Aether, Wasser leicht löslich; Warzen oder Krusten. 0.4538 g verloren bei 150° 0.0314 g und gaben 0.2414 g Calciumsulfat. 0.2264 g verloren bei 110° 0.01413 g und gaben 0.1201 g Calciumsulfat.	Trocknet zu einer warzigen Masse ein, welche 1 Molekül Wasser enthält, in Wasser, Alkohol, Aether leicht-löslich. 0.1993 g verloren bei 160° 0.014 g und gaben 0.1071 g Calciumsulfat. 0.2338 g gaben 0.1223 g Calciumsulfat.
	Berechnet Gefunden H ₂ O 7.03 6.92 6.38 pCt. Ca 15.62 15.63 15.60 »	Berechnet Gefunden H ₂ O 7.03 7.02 pCt. Ca 15.62 15.60 15.63 »

	Aus der durch Reduction dargestellten Säure	Aus Propylidenessigsäure
Kupfersalz	Die schwach saure concentrirte Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Kupferacetat einen grünen, krystallinischen Niederschlag. Schmp. 91°, bei 175° Abscheidung von Cu ₂ O.	Das Verhalten ist durchaus das gleiche. Der Schmelzpunkt liegt bei 91°, die Abscheidung von Cu ₂ O tritt zwischen 170 und 180° ein.
Silbersalz, C ₄ H ₇ COOAg	Weisser, flockiger Niederschlag, in viel heissem Wasser löslich, krystallisirt in flechten- und moosartigen Gebilden. 0.1937 g gaben 0.1012 g Silber. Berechnet Gefunden Ag 52.17 52.24 pCt.	Der Niederschlag zeigt ähnliche Lösungsverhältnisse und giebt ganz gleiche Krystallisationen.
Mercurisalz	Bildet sich in Form von kleinen, feinen, charakteristischen Nadeln, wenn das Calciumsalz mit Quecksilberchlorid versetzt wird. In verdünnter Salpetersäure fast unlöslich.	Das Calciumsalz giebt mit Quecksilberchlorid ebenfalls kleine feine Nadeln.
Mercurosalsz	Weisser, sandiger Niederschlag, welcher sich rasch grau färbt.	Ebenso.

Hiernach kann man wohl jeden Zweifel an der Identität beider Säuren aufgeben, die durch Reduction der Pentachlorbutencarbonsäure, also aus Brenzcatechin oder *o*-Amidophenol erhaltene Säure ist Propylidenessigsäure.