

Mittheilungen.

46. Franz Feist: Ueber neue Synthesen mittelst Dehydracetsäure.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Die so vielseitige Anwendbarkeit des Acetessigesters zu Synthesen von Körpern der verschiedensten Verbindungskategorien, die demgemäß durch denselben genetisch verknüpft werden, spiegelt sich auch in dem Verhalten eines seiner Condensationsproducte, der Dehydracetsäure, wieder. Selbst ein Derivat des Pyronons¹⁾, lässt sie sich leicht in solche des Pyridons, des Pyrons, in Verbindungen mit offenen Kohlenstoffketten u. s. w.²⁾ überführen. Der Wunsch, die Zahl derartiger Uebergänge zu vermehren, sowie gleichzeitig womöglich neue Stützen für meine Ansicht über die Constitution der Dehydracetsäure — worauf ich in der dritten Abhandlung ausführlicher zurückkomme — zu finden, gab Anlass zu den nachstehend beschriebenen Untersuchungen, deren hauptsächlichliche Resultate ich mir dem experimentellen Theil voranzustellen erlaube.

Durch eine Kette bei mässiger Temperatur verlaufender Reactionen gelang es, die Dehydracetsäure in Verbindungen überzuführen, die mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlichkeit als Derivate des Diketoexamethylens³⁾ zu betrachten sind.

Zunächst wurde die Dehydracetsäure in die bereits von Oppenheim und Precht⁴⁾, dann von Perkin⁵⁾ näher beschriebene Bromdehydracetsäure, $C_8H_7BrO_4$, dann diese mittelst stärksten alko-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 253.

²⁾ siehe genauer in der 3. Abhandlung, S. 344.

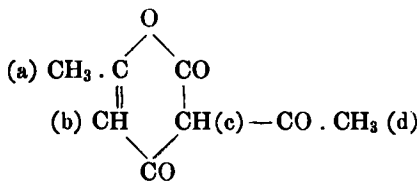
³⁾ Die Formulirung dieser Verbindungen als Diketoexamethylenderivate ist, wie man sich leicht überzeugen kann, die naheliegendste und einfachste. Mit apodiktischer Gewissheit sind diese Formeln jedoch noch nicht zu geben, da die relative Beständigkeit der Säuren in freier Form immerhin mit dem Verhalten der bekannten Succinylobernsteinsäurederivate contrastirt. Der Einfluss der Acetylgruppen ist jedoch auch nicht zu vernachlässigen. Ich werde nicht säumen, diese Formeln aufzugeben, sowie rationellere dafür geboten werden können.

⁴⁾ Diese Berichte IX, 1100.

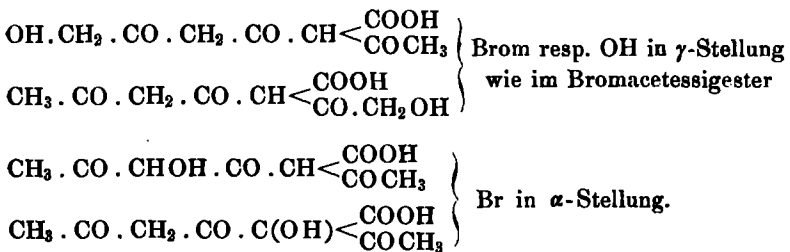
⁵⁾ Chem. Soc. 51, 493.

holischen Kalis in die Perkin'sche Oxydehydracetsäure, $C_8H_8O_5$, umgewandelt, die zum Gegenstand eingehenderen Studiums gemacht wurde. Es handelte sich namentlich darum, ob auch diese Verbindung noch ein wahres Pyrononderivat sei und ob sie in diesem Falle mit Säuren in ein Pyronderivat übergehe, welches dann sehr möglicherweise der Komen-Mekonsäurereihe angehört haben würde.

Von vornherein musste es indessen unwahrscheinlich sein, dass eine Verbindung, welche wie die Oxydehydracetsäure mit Hilfe starken Alkalis sich bildet, einen Pyrononring oder auch einen Pyronring enthält, denn diese beiden Complexe sind Alkalien gegenüber bekanntlich sehr unbeständig. Alles deutet vielmehr darauf hin, dass eine wahre Carbonsäure, nicht mehr ein Lacton vorlag. In der That bieten sich für die Constitution der Oxysäure eine ganze Reihe anderer Möglichkeiten dar. Um sich ein Bild hiervon zu machen, sei zunächst darauf hingewiesen, dass bei der Bildung der Bromdehydracetsäure das Bromatom an vier verschiedene — mit a, b, c, d bezeichnete — Kohlenstoffatome der Dehydracetsäure treten kann:

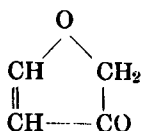


Die Bromsäure, als leicht zersetzliche Verbindung, charakterisirt sich noch ganz als Lacton. Wirkt nun Kali auf sie ein, so wird dies sowohl das Brom durch die Hydroxylgruppe ersetzen, als auch die Lactonbindung im ersten Stadium der Reaction aufsprengen unter Bildung einer Oxycarbonsäure. Man gelangt demnach zu den vier sog. »offenen Formen« für die Oxysäure:

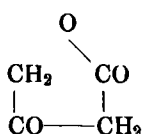


Durch den Neueintritt des fünften Sauerstoffatoms in die ohnehin so sauerstoffreiche Kette ist nun aber die Möglichkeit der Wasserabspaltung — die nun zu $C_8H_8O_5$ führt — ausserordentlich vervielfacht worden. Aus jeder der vier obigen Formeln können derart

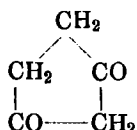
entstehen: — abgesehen von Oxypyrononderivaten und von Pyron-carbonsäuren — 1) Ketofurfuranderivate, abgeleitet vom Ringe



oder dessen völlig hydrirter Form; 2) Diketofurfuranderivate, welchen der Complex

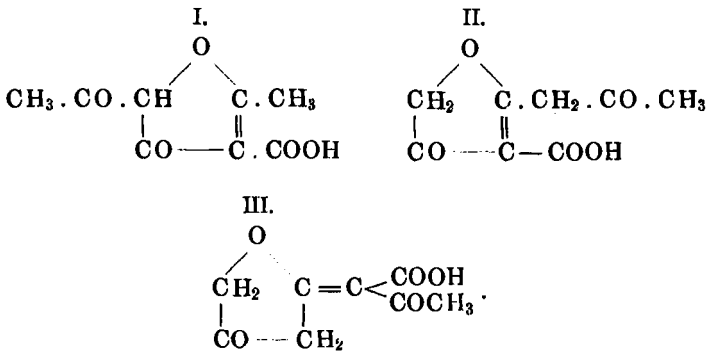


zu Grunde liegt, die also als γ -Lactone anzusehen sind; 3) Diketopentamethylen-carbonsäureverbindungen von der Grundform:

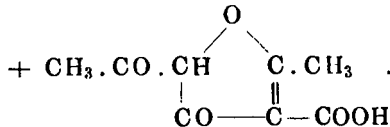
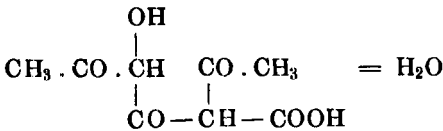
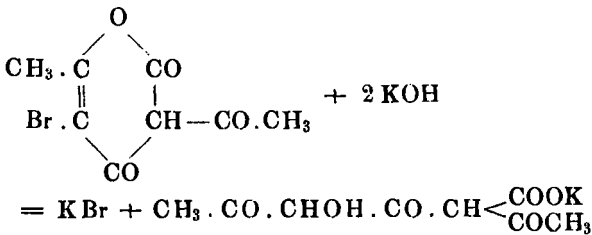


Die Aufführung der einzelnen Möglichkeiten würde hier zu weit führen. Die Zahl derselben verringert sich nun, da sich durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit ergeben hat, dass Oxydehydracetsäure eine Monocarbonsäure ist, also in der That keine einfache hydroxylirte Dehydracetsäure (Oxymethylacetyronon). Alle Formeln ohne Carboxyl, daher auch alle, welche Lactonbindung enthalten, sind folglich auszuschliessen und demnach steht auch fest, dass die Säure einen Fünfring enthält.

Ferner aber ergibt sich aus dem gleich zu besprechenden Verhalten der Oxysäure gegen Salzsäure, dass dieser Fünfring leicht sprengbar ist und dass zwei Moleküle der so gebildeten offenen Kette sich unter Wiederabspaltung des Wassers zu Diketohexamethylen-derivaten zusammenfügen. In der That wächst die Spaltbarkeit der Fünfringe, je mehr sie hydrirt und ketonisirt sind. Die Ketopentamethylene spalten sich jedoch stets zwischen der CH_2 -Gruppe und Carbonyl, wodurch aber in unserem Falle Verbindungen entstünden, deren Formeln den Verlauf der Reaction der Oxydehydracetsäure mit Salzsäure nicht erklären könnten. Demnach bleiben nur die Ketofurfuranformeln für die Oxysäure übrig, die sich auf folgende drei beschränken:



Eine engere Wahl zwischen diesen drei Formeln liess sich an der Hand der Reactionen der Oxydehydracetsäure nicht treffen. Ich werde im Folgenden die Formel I benutzen, ohne deshalb die beiden andern, namentlich Formel II, für ungenügend zu halten. Die Formel I, wonach Oxydehydracetsäure eine Methylacetoketodihydrofurfurancarbonsäure wäre, entwickelt sich aus der Bromdehydracetsäure auf folgende Weise:



Sehr interessant war nun das bereits erwähnte Verhalten der Oxydehydracetsäure gegen concentrirte Salzsäure, indem sie bei ganz gelinder Temperatur unter Abspaltung von Essigsäure in ein Gemisch dreier schwefelgelber Verbindungen von bedeutend höherem Moleculargewicht übergeht. Die in vorwiegender Menge gebildete Verbindung hat das Moleculargewicht 284 und die Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_8$;

nächstem folgt in weit geringerer Quantität ein Körper $C_{10}H_{10}O_7$ und als letzter die Verbindung $C_{10}H_8O_6$, deren Bildung indess beim Arbeiten bei nicht über 50° umgangen werden kann.

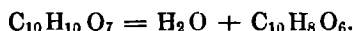
Eine einfache Ueberlegung zeigt den Zusammenhang aller dieser Verbindungen: aus zwei Molekülen Oxydehydracetsäure ist durch Abspaltung zweier Acetylgruppen und Zusammenschluss der Reste die Verbindung $C_{12}H_{12}O_8$ entstanden, gemäss der Gleichung:



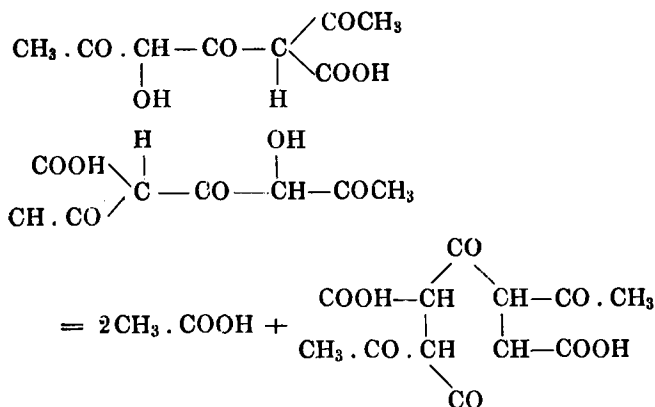
Ein kleiner Theil dieses Körpers verliert durch die Wirkung der Salzsäure einen weiteren Essigsäurerest:



und schliesslich kann die so entstandene Verbindung $C_{10}H_{10}O_7$ durch Verlust von einem Molekül Wasser in das dritte Product übergehen:



Der Chemismus der Reactionen geht aus folgendem Schema hervor. Zwei Moleküle Oxysäure, die ich der Einfachheit wegen gleich in offener Form schreibe (also $+ H_2O$), condensiren sich unter Wiederabspaltung der angefügten Wassermoleküle und zweier Acetylgruppen¹⁾ in Form von Essigsäure:

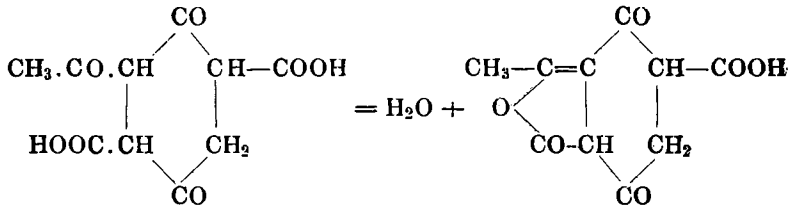


Demnach wäre $C_8H_{12}H_6 = \text{Diacetdiketohexamethylendicarbonsäure}^2)$.

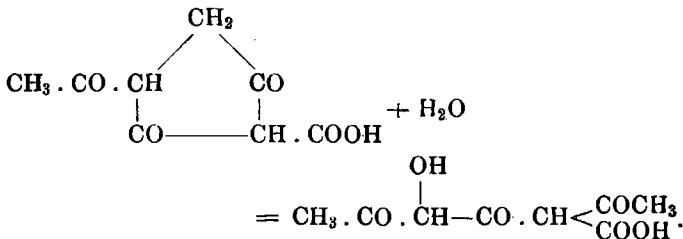
1) Es können sich natürlich auch zwei andere als die im Schema gewählten Acetylgruppen abspalten.

2) Die weitere Untersuchung der Verbindung muss ergeben, ob sie als echtes Diketohexamethylen — oder als Dioxydihydrobenzolderivat anzusehen ist. Der gewählte Name soll hierin keine Entscheidung treffen.

Der Verlust eines weiteren (beliebigen) Essigsäurerestes führt in leicht ersichtlicher Weise zur Verbindung $C_{10}H_{10}O_7$, d. i. der Monoacetverbindung, und diese spaltet ein Molekül Wasser unter Schliessung eines neuen Lactonfünfringes ab und liefert so den höchstschmelzenden Körper $C_{10}H_8O_6$.



Auf genau dieselben Formeln gelangt man ausgehend von den beiden anderen möglichen Oxydehydracetsäureformeln, ebenso unter gewissen Umständen bei Zugrundelegung der Collie'schen Dehydracetsäureformel, von den Pentamethylenformeln der Oxysäure aber nur unter der Annahme, dass die Spaltung des Fünfringes zwischen zwei nicht mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatomen stattfindet, was jedoch unwahrscheinlich ist:



Die beiden mit dem Kern verbundenen Acetylgruppen der Verbindung $C_{12}H_{12}O_8$ liessen sich nun bis jetzt auf keine Weise ohne weitere Zerstörung des Moleküls abspalten, sodass es nicht gelang, auf bekannte Derivate der Succinylbernsteinsäure zu stossen. Ich bin deshalb damit beschäftigt, die Synthese, der Verbindung, vom Acetbernsteinerester ausgehend, zu versuchen, andererseits auch, die Spaltung des Körpers mittelst salpetriger Säure¹⁾ zu studiren.

Experimenteller Theil.

Bromdehydracetsäure, $C_8H_7BrO_4$.

Das Darstellungsverfahren dieser Säure ist im Wesentlichen dasselbe, wie es Perkin²⁾ angegeben, geblieben.

¹⁾ Ebert, Ann. Chem. Pharm. 229, 54.

²⁾ Chem. Soc. 51, 490.

Eine Vergleichsserie von Versuchen ergab, dass zur Erzielung der vortheilhaftesten Ausbeute auf je 5 g Dehydracetsäure, gelöst in 50 g Chloroform, 35 g Brom — entsprechend 14 Atomen — zugesetzt werden. Es werden so 81—82 pCt. der theoretischen Bromdehydracetsäuremenge erhalten. — Beim Arbeiten in grösserem Maassstabe, wobei die ziemlich erheblichen Kosten des Chloroforms und Broms mehr ins Gewicht fallen, genügt es, auf 150 g Dehydracetsäure 900 g Chloroform und 950 g Brom anzuwenden, um 64—65 pCt. der theoretischen Ausbeute zu erzielen. Der von Perkin angegebene geringe Jodzusatz ist unnöthig.

Das in mehrere Kolben vertheilte Reactionsgemenge wird eine Stunde im Wasserbad von 60—50° belassen, wobei viel Bromwasserstoff entweicht. Dann giesst man in flache Schalen zur Verdunstung. Die zurückbleibenden Krystallkuchen werden abgesaugt und mit wenig Alkohol und dann mit Aether gewaschen. Die Rohsäure hinterbleibt schneeweiss, hält aber selbst nach langem Verweilen an der Luft oder im Vacuum eine die Augen aufs Aeusserste reizende Verunreinigung fest, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol in den Mutterlaugen bleibt und diese Beschäftigung zu einer recht unangenehmen macht. Sämmtliche Laugen werden schliesslich noch mit Aether extrahirt. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol zersetzt sich ferner stets ein gewisser Theil der Säure, solange sie nicht rein ist; es ist deshalb das Arbeiten mit Methylalkohol bedeutend vorzuziehen, da dabei die Temperatur in niedrigeren Grenzen bleibt.

Ganz rein erhält man die Säure auch durch Sublimiren, wobei indess ein Theil verkohlt. Sie bildet dann voluminöse diamantglänzende Blätter, welche bei 136—137° schmelzen, wie bereits Perkin angiebt, der indessen von der Sublimationsfähigkeit der Säure nichts erwähnt.

Das Bromatom der Säure lässt sich nicht grade leicht und glatt substituiren. Weder mit alkoholischer noch wässriger Cyankaliumlösung reagirt sie. Mit der 4—5fachen Gewichtsmenge Cyanquecksilber und Alkohol am Rückflusskühler gekocht, reagirt sie indessen unter schneller Dunkelfärbung. Nach ca. 20 Stunden wurde in Wasser gegossen, wobei sich die unzersetzte Bromsäure abschied. Das Filtrat, mittelst kohlensaurem Kalk von freier Bromwasserstoffsäure, sodann mittelst Schwefelwasserstoff von Quecksilber und durch einen Luftstrom von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit, lässt beim Ansäuern einen weissen pulvrigen Stoff mittelst Aether extrahiren, der sich durch seinen Schmelzpunkt und sein übriges Verhalten als Oxydehydracetsäure, $C_8H_8O_5$, von welcher sogleich eingehender die Rede sein wird, zu erkennen giebt. Die Ausbeute daran beträgt, nach Abrechnung der wiedergewonnenen Bromdehydracetsäure, 15—20 pCt., steht also der, mit der im folgenden Abschnitt behandelten Methode erzielten Ausbeute bedeutend nach.

Die Reaction, welche von der Dehydracetsäure zum Dimethylpyron geführt hatte, lässt sich mit Bromdehydracetsäure nicht durchführen. Erwärmt man sie mit der zwanzigfachen Menge Schwefelsäure (gleiche Theile concentrirte und verdünnte Säure) so tritt bei 70° Gelbfärbung, bei 100° Lösung ein; bei 110° wird Kohlensäure entwickelt und ein Theil der Substanz völlig zersetzt. Dies erfolgt auch bei dreistündigem Erhitzen mit überschüssiger, concentrirter Salzsäure im Rohr auf 115°. Es wurde deshalb schliesslich noch versucht, die gebromte Säure (1 g) mit Wasser (20 g) und einigen Tropfen Schwefelsäure durch Erhitzen im Rohr auf 160° zu verändern, indess enthielt das, sich mit Druck öffnende Rohr nur reichliche Mengen Harz neben gelber Flüssigkeit, die an Aether auch lediglich derartiges, zu weiterer Untersuchung nicht verlockendes Product abgab. Es ist also auf diese Weise nicht zu entscheiden, ob Bromdehydracetsäure noch ein ächtes Pyronderivat ist. Leider scheiterte auch die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit an der Unlöslichkeit der Säure in Wasser.

Um die Bromdehydracetsäure in sogenannte

Oxydehydracetsäure, $C_8H_8O_5$,

zu verwandeln, liess Perkin sie 14 Tage in Berührung mit concentrirter alkoholischer Kalilauge bei 30—50° und erhielt dabei immer noch unveränderte Bromsäure zurück neben Oxydehydracetsäure. — Es wurden viele Versuche gemacht, auf anderem Wege zu dieser Verbindung zu gelangen, indessen stets mit negativen oder mindestens geringerem Erfolg (vgl. Seite 321). Nur die Dauer der Reaction lässt sich abkürzen, indem man in ein Kölbchen zu 4 g fein gepulvertem, trockenem Kali, das mit etwas absolutem Alkohol übergossen ist, nicht mehr als 2 g gepulverte Bromdehydracetsäure zusetzt und rasch mischt. Die Masse darf dabei keine tiefviolette, sondern blos rosa Farbe annehmen. Die lose verkorkten Kölbchen überlässt man an einem warmen Ort sich selbst; nach fünf bis acht Tagen ist schon der grösste Theil der Oxysäure gebildet. Nimmt man zu grosse Portionen in einem Gefäss (ich habe nicht über 5 g Bromsäure auf einmal angewandt) so sinkt die Ausbeute sehr beträchtlich, da die Agentien nicht innig gemischt bleiben. Auch die Anwendung höherer Temperaturen (z. B. Wasserbad) ist auszuschliessen.

Das nach der empfohlenen Art erzielte feste Reactionsgemisch wird in Wasser gelöst, filtrirt und mit der auf das angewandte Kali berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt. Fast die ganze Menge der Oxysäure fällt dann nebst vielem Kaliumsulfat aus; wird dagegen zu viel Säure zugegeben, so löst sich dementsprechend Oxysäure auf. Der abfiltrirte Niederschlag wird durch Waschen mit Wasser von Salzen gänzlich befreit und das rückständige fast weisse feine Pulver

auf Bromgehalt geprüft. Oft ist es frei davon und braucht dann bloß einigemal aus Alkohol umkrystallisirt zu werden, um die von Perkin angegebenen Eigenschaften der reinen Oxydehydracetsäure aufzuweisen. Ist dagegen noch Bromdehydracetsäure beigemischt, so muss diese nach dem Trocknen des Gemisches erst durch Chloroform herausgelöst werden.

In dem Filtrat der Robsäure ist nur wenig Oxy- neben einer nicht bedeutenden Quantität Bromsäure enthalten.

Die Ausbeuten stiegen bis zu 75 pCt. der Theorie.

In Bezug auf die Eigenschaften der Säure habe ich Perkin's Angaben wenig hinzuzufügen: sie ist ein farbloses Pulver, sehr schwerlöslich in heissem Wasser, Chloroform und Benzol, leichter löslich in Aether und besonders in heissem Alkohol. Diese Lösung giebt selbst bei starker wässriger Verdünnung mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung. Die Säure zersetzt sich bei 253—255° unter Schwärzung und Gasentwicklung.

Die elektrische Leitfähigkeit der Oxydehydracetsäure war Hr. Dr. Barth so freundlich, zu bestimmen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke. Er giebt darüber an:

»Die Leitfähigkeit der Oxydehydracetsäure ergab folgende Zahlen:

v	μ	μ	Mittel	K
512	210.1	—	210.1	0.00159
700	225.1	223.9	224.5	0.00154
1024	245.8	—	245.8	0.00144
1400	259.4	262.3	260.8	0.00147
2800	292.3	290.1	291.2	0.00122
	K = 0.159		$\mu_{\infty} = 360.$	

Die Konstante nimmt langsam ab. Der Anfangswerth 0.159 ist der wahrscheinlichste. Die Oxydehydracetsäure ist eine ziemlich starke Säure. Es ist offenbar, dass sie, im Gegensatz zur Dehydracetsäure, mindestens ein Carboxyl enthält. Sie lässt sich titriren und zwar giebt sie mit Methylorange und Natron den Farbumschlag bei Zusatz eines Aequivalents, fungirt also als einbasische Säure. Hingegen tritt mit Phenolphthalein die Röthung erst auf Zusatz von nicht ganz zwei Aequivalenten Natron ein. Die Säure lässt sich also nicht fertig titriren, was man, wenn sie wirklich zwei Carboxyle enthielte, bei einer Säure von der gefundenen Stärke indessen erwarten müsste. Es ist daher gerechtfertigt, sie als eine einbasische Carbonsäure anzusprechen, die neben dem Carboxylwasserstoff noch ein zweites der Dissociation nicht fähiges, aber durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom enthält, entweder ein Hydroxyl-, oder ein zwischen Carbonylgruppen stehendes Methylenwasserstoffatom.

Die Leitfähigkeit des einbasischen Natriumsalzes bestätigt das Vorhandensein nur eines dissociirenden Wasserstoffatoms.

v	μ ¹⁾	μ ²⁾	M.
32	63.3	63.4	63.4
64	66.1	66.0	66.1
128	68.1	67.8	68.0
256	70.6	70.4	70.5
512	72.9	72.3	72.6
1024	74.6	74.2	74.3

$$\Delta = 10.9.$$

Die Werthe reihen sich der für neutrale Salze ermittelten Grössenordnung ein. Die Zunahme Δ der Leitfähigkeit von v_{32} — v_{1024} beträgt 10.9, hat also vollständig den Werth einbasischer neutraler Salze.

Aus bereits erörterten Gründen war die Frage nach dem Moleculargewicht der Oxysäure von Interesse geworden. Dasselbe wurde, nach mehreren vergeblichen Versuchen mit andern Lösungsmitteln, in Phenol nach der Gefriermethode mit dem verbesserten Beckmann'schen Apparat ermittelt. Constante 70.

Substanz	pro 100 g Phenol	Erniedrigung	Mol.-Gew.
0.1859	1.147	0.402 ⁰	199.71
0.3798	2.344	0.857 ⁰	191.38

Mittel = 195.54

Berechnet 184.

Zur besseren Charakterisirung der Oxysäure wurden noch das Natrium- und das Baryumsalz dargestellt. Ein hellgelbes amorphes Silbersalz, $C_8H_6O_5Ag_2$, hatte schon Perkin ³⁾ beschrieben und analysirt: (Gefunden Ag 53.41 pCt.; berechnet 54.27 pCt.).

Das Natriumsalz, dessen Leitfähigkeit bestimmt wurde, ist ein krystallinisches Pulver. Es ist einbasisch und enthält ein Molekül Wasser.

Ber. für $C_8H_7O_5Na + H_2O$	Gefunden
H ₂ O 8.00	8.55 pCt.
Na 10.27	10.67 »

Das Baryumsalz, durch Kochen der Oxysäure mit überschüssigem reinem krystallisirten Baryhydrat bereitet und schnell abgesaugt, erwies sich kohlenstofffrei und stellt ein weisses krystallinisches Pulver dar. Beim Ansäuern liefert es reine Oxysäure zurück. Es enthält 5 Moleküle Wasser, die bei 105⁰ entweichen.

¹⁾ Direct aus Säure und Natronlauge bereitete Lösung.

²⁾ Aus dem festen Salz bereitete Lösung.

³⁾ Diese Berichte XVII, 1522.

	Berechnet auf		Gefunden	
	$C_8H_6O_5Ba$	desgl. + $5H_2O$	wasserfrei	wasserhaltig
Ba	42.94	33.49	43.30	33.43 pCl.
$5H_2O$	—	22.00	—	22.81 »

Es zeigt sich also auch hieraus, dass Oxydehydracetsäure gegen Metalle zweibasisch sein kann.

Verhalten gegen Basen.

Phenylhydrazinverbindung. Mit essigsäurem Phenylhydrazin reagirt die Oxyssäure nicht. Mit der freien Base im geringen Ueberschuss dagegen ganz gelinde angewärmt, reagirt sie heftig unter Gasentwicklung, die ganze Masse wird allmählich fest. Durch Waschen mit verdünnter Salzsäure vom Ueberschuss der Base befreit, präsentirt sich das Product als hellgelber krystallinischer Körper, der leider nicht ohne Zersetzung umkrystallisirt werden kann und daher direct zur Analyse zu bringen ist. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther und Eisessig, ebenso auch in Alkali, ohne dabei Phenylhydrazin freizumachen. Schnell erhitzt, schmilzt sie bei 105° unter Gasentwicklung. Es ergibt sich, dass zwei Moleküle Phenylhydrazin in ein Oxydehydracetsäuremolekül eingetreten und drei Moleküle Wasser ausgetreten sind.

Ber. für $C_{20}H_{18}N_4O_3$.	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
N 16.18	16.64	16.83	16.11	— pCt.
C 69.36	—	—	—	69.7 »
H 5.20	—	—	—	5.97 »

Bei einer Darstellung wurde ein Nebenproduct in geringer Menge erhalten, welches in Aether unlöslich war, jedoch aus Alkohol in rosettenförmigen Aggregaten krystallisirbar war. Es schmolz bei 185° unter plötzlichem Aufschäumen und enthielt 5.61 pCt. Stickstoff (ber. für $2 C_8H_8O_3 + N_2H_3 \cdot C_6H_5 = 5.88$ pCt. Stickstoff).

Verhalten gegen *o*-Toluyldiamin. Mit dem salzsauren Salz dieser Base liefert die Oxydehydracetsäure in neutraler Lösung einen gelben, in Wasser schwerlöslichen Körper, der bei 147° unter Aufschäumen und Bräunung schmilzt, seinem Stickstoffgehalt nach aber kein Azin sondern ein einfaches Toluyldiaminsalz der Base ist.

Ber. für $C_8H_8O_5 \cdot (CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2)_2)$	Gefunden	
	I.	II.
N 9.15	9.15	9.57 pCt.

Verhalten gegen Ammoniak.

Löst man Oxyssäure in concentrirtem wässrigem Ammoniak und lässt im Vacuum zur Trockne dunsten, so hinterbleibt ein sehr leichtlösliches, weisses Ammonsalz, das bei 178° unter Bräunung und

Aufschäumen schmilzt und beim Ansäuern wieder freie Oxydehydracetsäure liefert; dampft man diese mit concentrirtem wässrigem Ammon öfter auf dem Wasserbad ein, so erhält man einen braunen, harzigen, wasserlöslichen, in Aether unlöslichen Rückstand, der beim Ansäuern ebenfalls bloß unzersetzte Oxysäure ergibt. Selbst durch Erhitzen der Säure mit alkoholischem Ammoniak im Ueberschuss auf 160° — 200° unter Druck lässt sich kein Stickstoff in das Molekül einfügen.

Dies gelingt scheinbar nur durch Schmelzen der Oxysäure mit essigsaurem Ammon, wobei eine geringe Gasentwicklung zu constatiren ist. Beim Lösen der klaren Schmelze in Wasser fällt nichts aus. Die Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wird die Masse auf dem Wasserbad möglichst von Essigsäure und Ammonsulfat befreit. Zurück bleibt eine braune Krystallmasse, die nach dem Waschen, Trocknen und Umkrystallisiren aus Alkohol bei ca. 20° unter Zersetzung schmelzende weisse Nadeln bildet, die Stickstoff — aber nicht als Ammoniak — enthalten. Mit Eisenchlorid liefern sie bordeaurthe Lösung. Die Menge des Products war sehr gering und reichte nicht zu weiterer Untersuchung.

Alkalische Permanganatlösung zerstört die Oxysäure und liefert, abgesehen von Oxalsäure, kein fassbares Product.

Verhalten gegen Wasser und Säuren.

Oxydehydracetsäure mit Wasser im Rohr eine Stunde auf 100° erhitzt, erleidet keine Veränderung, steigt die Temperatur aber einige Stunden bloß auf 120° , so verwandelt sich die Säure in eine braune humusartige Masse, aus der keine gut charakterisirte Verbindung isolirbar ist.

Eine kleine Probe der Oxysäure, mit Wasserdampf destillirt, geht allmählich in Lösung und ein weisser schwerlöslicher, amorpher, neutraler Körper geht über, der sich rasch absetzt und die Eisenchloridreaction der Oxysäure nicht mehr liefert. Die Menge war indessen zu gering. Es war von vornherein anzunehmen, dass die Oxysäure gegen Säuren noch viel subtiler sein würde als gegen Wasser. In der That führt jedes Kochen derselben mit Mineralsäuren oder auch Jodwasserstoff tiefgreifende Zersetzung herbei. Ganz anders, wenn die Temperatur in mässigen Grenzen gehalten wird. Man gelangt dann, am vortheilhaftesten mit Hülfe von concentrirter Salzsäure, zu den in der Einleitung genannten drei gelben Verbindungen.

Verhalten gegen concentrirte Salzsäure.

Die fein gepulverte Oxysäure wird mit concentrirter Salzsäure — (auf 2 g ca. 15 ccm) — in weiten Röhren eingeschlossen. Schon

bei einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur bemerkt man eine Gelbfärbung der Masse. Erwärmt man das Rohr nun in einem mit Wasser gefüllten Becherglas allmählich auf 50—56°, so nimmt die Intensität der gelben Farbe stetig zu, das Pulver verwandelt sich in voluminöse Nadelchen, die die ganze Flüssigkeit erfüllen. Man kühlt ab, öffnet das Rohr, wobei kein Druck bemerkbar ist und erhält einerseits eine glänzend gelbe auf dem Filter asbestartig verfilzte Krystallmenge, andererseits ein gelbes Filtrat. Die feste Masse besteht aus den Verbindungen $C_{10}H_8O_6$ und $C_{12}H_{12}O_8$, letzteres in vorherrschenderer Menge und zwar je mehr, je weniger die Temperatur 50° überschritten hat und je schneller die Operation verlaufen ist. Durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol, worin $C_{10}H_8O_6$ viel schwerer löslich ist, sind die beiden Verbindungen trennbar.

Das gelbe Filtrat giebt an Chloroform eine nicht sehr bedeutende Menge eines ebenfalls gelben, in diesem Lösungsmittel sehr leicht löslichen Körpers ab, der beim Verdunsten in hübschen Kryställchen hinterbleibt. Es ist dies die Verbindung, $C_{10}H_{10}O_7$. — Ausserdem enthält die wässrige Lösung Essigsäure, welche durch Geruch, Kakodyl- und Essigätherreaction nachgewiesen wurde. Die drei Verbindungen sind leicht zu unterscheiden durch ihre Zersetzungspunkte und ihre Färbungen mit Eisenchlorid.

Am schwersten löslich in Alkohol und Chloroform, fast ganz unlöslich in Wasser und Aether ist die Verbindung $C_{10}H_8O_6$, welche bei 271° unter plötzlichem Aufschäumen bei schnellem Erhitzen schmilzt, nachdem sie sich einige Zeit vorher dunkel gefärbt hat. Der Körper bildet strohgelbe, asbestartig verfilzte Nadelchen. Eine Spur davon mit etwas Alkohol benetzt, giebt auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser schnell in ganz helles Braun übergeht, ja fast farblos wird.

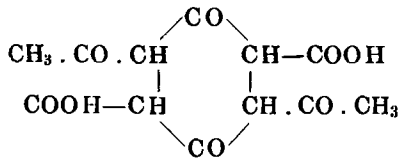
Der reine Körper, $C_{12}H_{12}O_8$, seiner Löslichkeit nach in zweiter Reihe kommend, ist ein gelbes krystallinisches Pulver, das bei 246° unter starkem Aufschäumen sich zersetzt. Mit Eisenchlorid, wie die vorige Verbindung behandelt, erzeugt er aber eine intensiv dunkel violette Färbung, die selbst bei starker Verdünnung mit Wasser bestehen bleibt und ein sehr empfindliches Reagens auf diese Verbindung abgiebt. Gegen Säuren, ausgenommen Essigsäure, und gegen Alkalien ist diese Färbung nicht beständig.

Die dritte, in Alkohol und Chloroform bedeutend leichter lösliche Verbindung, $C_{10}H_{10}O_7$, bildet kleine, glänzende Kryställchen, färbt sich mit Eisenchlorid genau wie die höchstschmelzende Verbindung, schmilzt aber schon bei 145° unter stürmischer Zersetzung. Sie sublimirt z. Th. unzersetzt in blassgelben, bis zu 3 mm langen Nadeln. Sie entsteht auch aus dem Körper $C_{12}H_{12}O_8$ durch vorsichtiges weiteres Erwärmen mit Salzsäure (vergl. Seite 333).

Alle drei Substanzen lösen sich leicht in Ammoniak und Alkali mit tiefgelber Farbe, ebenso in Soda unter Kohlensäureentwicklung. — Ich gehe nun zur genaueren Einzelbeschreibung derselben über.

I. Die Verbindung: $C_{12}H_{12}O_8$.

(Diacetdiketohexamethylendicarbonsäure.)



Diese, jedenfalls aus der Oxydehydracetsäure durch Salzsäure primär entstehende Verbindung liess ihrer relativ grössten Ausbeute wegen ein genaueres Studium als die beiden andern Körper zu.

Die empirische Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_8$ geht aus folgenden Analysen hervor:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	50.70	50.43	50.06	50.62 pCt.
H	4.22	4.23	4.54	4.45 »

Die Verbindung wurde zuweilen, bei der Darstellung der Oxydehydracetsäure auf die gewöhnliche Weise, als Nebenproduct erhalten, und zwar jedenfalls erst als secundäres Umwandlungsproduct der gebildeten Oxysäure, wenn beim Ausfällen derselben mit Schwefelsäure die durch die Neutralisation bedingte Wärme etwas höher stieg. Der Körper konnte dem Filtrat der Oxysäure, nachdem es mit Aether extrahirt worden ist, durch Chloroform in fast reinem Zustande entzogen werden. Die Menge war indessen nie bedeutend.

Noch auf eine andere, indessen analoge Art erhält man die Verbindung, gemischt mit Oxydehydracetsäure, direct aus der Bromdehydracetsäure (2.5 g) beim Behandeln mit Natrium (0.6 g) in absolutem Alkohol, bei gewöhnlicher Temperatur. Kocht man aus dem Reactionsgemenge den Alkohol erst nach dem Ansäuern weg, so entsteht durch die Säurewirkung eine beträchtliche Menge der Säure $C_{12}H_{12}O_8$, die durch Umkrystallisiren aus Chloroform, worin sich die Oxysäure äusserst schwer löst, rein erhalten werden kann. Eine so dargestellte Probe ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	50.62	50.70 pCt.
H	3.91	4.22 »

Die Ausbeute dieses Versuches belief sich auf 40—50 pCt. der theoretischen, bei einem Versuche in kleinem Maassstabe auf 80 pCt.

Dass die Verbindung wirklich das der Formel $C_{12}H_{12}O_8$ entsprechende Moleculargewicht 284 besitzt, ergab sich aus einer Bestimmung nach der Beckmann'schen Siedemethode in Alkohol. (Constante 11.5.)

Substanz	Concentration	Σ	Moleculargewicht
0.1135	0.3423	0.015	263.3
0.2146	0.6473	0.025	297.7
0.3569	1.0766	0.041	302.0
0.5438	1.6404	0.068	277.4

Mittel = 285.1

Berechnet . . . 284.0.

Die Verbindung ist, der elektrischen Leitfähigkeit gemäss, eine zweibasische Carbonsäure. Die diesbezüglichen Messungen verdanke ich der Güte des Herrn Dr. Barth:

ν	μ	μ	μ
1000	321.9	—	—
2000	381.9	382.7	382.7

Die Berechnung einer Constanten ist nicht mehr möglich. Der Körper charakterisirt sich als zweibasische Säure.

In der neutralen tiefgelben Sodalösung der Substanz erzeugt Silbernitrat zuerst einen orangefarbenen Niederschlag, der sehr schnell unter Silberabscheidung reducirt wird. Baryum- und Calciumchlorid erzeugen flockige, unlösliche Fällungen, die bei längerem Kochen krystallinisch werden. In reinem, trockenem Zustand stellt das Baryumsalz ein schwach rosa gefärbtes Pulver dar, welches auf Ansäuern wieder die ursprüngliche gelbe Säure vom Zersetzungspunkt 247° liefert. Die Analysenzahlen zeigen indessen, dass das Salz jedenfalls mehr Sauerstoff, als die Säure, enthält, darin also den sogen. Xanthosalzen der Chelidonsäure etc. an die Seite gestellt werden kann.

Ber. für $(C_{12}H_9O_9)_2Ba_3$	Gefunden		
	I.	II.	III.
Ba 40.89	41.49	41.77	42.18 pCt.
C 28.65	—	—	27.69 »
H 1.79	—	—	1.94 »

Beim Trocknen auf 125° verlor das Salz

	I.	II.	Berechnet auf 4 Mol.
H ₂ O	11.42	12.08	12.5 pCt.

Sicher ist diese Zusammensetzung natürlich nicht, es könnte ebenso leicht beim Kochen des Baryumsalzes eine Spaltung in Acetat und $C_8H_6O_6Ba$ erfolgt sein, welches die gleichen Werthe erfordert und 11.84 pCt. Wasser als $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser haltiges Salz besitzt.

Verhalten gegen Basen.

Mit *o*-Toluyldiamin entsteht kein Azin, folglich enthält die Verbindung keine benachbarten Carbonyle.

Das Gleiche ist, wie ich hier gleich anführen will, bei den anderen beiden gelben Verbindungen der Fall.

Mit Phenylhydrazinacetat erwärmt, löst sich der gelbe Körper und liefert bei kurzem Kochen eine fast weisse, krystallinische, aus Alkohol umkrystallisirbare Abscheidung. Das Product zersetzt sich nach vorausgegangener Schwärzung bei ungefähr 230°, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung mehr und ist in Alkali löslich, aber daraus nicht mehr unverändert durch Säuren fällbar. Die erhaltene geringe Menge reichte für eine Stickstoffbestimmung, deren Resultat auf eine Verbindung aus 1 Molekül $C_{12}H_{12}O_8$ mit 3 Molekülen Phenylhydrazin unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser stimmt. Ich gebe die Zahlen mit allem Vorbehalt.

Berechnet	Gefunden
für $C_{12}H_{12}O_7(N_2H \cdot C_6H_5) + 2C_6H_5N_2H_3$	
N 14.23	14.48 pCt.

Verhalten gegen Natronlauge.

Kocht man die gelbe Substanz mit überschüssiger Lauge, so geht die tiefgelbe Farbe der Lösung bald in Hellgelbbraun über. Beim Ansäuern bleibt die Flüssigkeit klar; Aether entzieht ihr ein hellbraunes, in Soda und Alkali lösliches Harz, welches nicht in gut charakterisirte Form überzuführen war, so dass von der weiteren Untersuchung abgesehen wurde, zumal die Reaction mit Ammoniak und Hydroxylamin interessantere Resultate zu Tage förderte.

Verhalten gegen Ammoniak.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass die Verbindung $C_{12}H_{12}O_8$ einen Pyron- oder Pyrononring enthielte, so war zu versuchen, ob man vermittelst Ammoniak nicht zu einem bekannten Pyridinabkömmling gelangen konnte. Hat der Körper indess die ihm zuertheilte Formel eines Diketohexamethylenderivats, so konnten auf diesem Wege eher Chinonimidverbindungen oder aber mit Hilfe der Seitenketten neue stickstoffhaltige Fünfringe geschlossen und somit complexe Pyrrolderivate erzeugt werden.

Der Versuch entschied für letzteres, jedenfalls entstand kein einfacheres Spaltproduct.

Giebt man zur Säure $C_{12}H_{12}O_8$ am besten concentrirtes alkoholisches Ammoniak im Ueberschuss, so erfüllt sich der Alkohol mit dem weissen Ammonsalz der Verbindung, welches bei 185° unter Aufschäumen schmilzt, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich ist und die blaue Eisenchloridreaction der freien Säure giebt. Erhitzt

man aber das Gemenge des Ammonsalzes mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak — auf 1 g $C_{12}H_{12}O_8$ ca. 60 g concentrirtes alkoholisches Ammoniak — mehrere Stunden im Rohr auf 100° , so ist das Salz verschwunden und eine klare, hellblassgelbe Lösung erfüllt das Rohr, welches sich ohne Druck öffnet.

Ist relativ mehr Ammoniak angewandt worden, so ist neben der gelben Lösung ein schön krystallisirtes, von dem ersterwähnten verschiedenes Ammonsalz im Rohr enthalten. Es schmilzt bei $263-264^\circ$ erst, färbt sich mit Eisenchlorid blos hellbräunlich und liefert beim Ansäuern eine rein weisse Fällung, die identisch mit der durch Verdampfen der gelben Flüssigkeit zu erhaltenden Substanz ist.

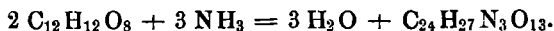
Die verdampfte alkoholische Flüssigkeit hinterlässt eine feinfaserige Krystallmasse, die in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leicht löslich ist und daraus in Form glänzender weisser Blättchen krystallisirt werden kann. Mit Eisenchlorid liefert dies Product in concentrirter alkoholischer Lösung eine violette Färbung, die bei einigem Stehen und beim Verdünnen mit Wasser indessen missfarbig und braun wird.

Die Verbindung löst sich nicht in Salzsäure, wohl aber in Soda und Alkali. Vorsichtig erhitzt, sublimirt sie unter theilweiser Verkohlung in weissen, glänzenden Blättchen, die bei 250° unter Zersetzung schmelzen, deren Menge zu weiterer Untersuchung bis jetzt zu gering war. Mit Eisenchlorid giebt es selbst in verdünnter Lösung eine rein blaue, nicht violette Farbe.

Der Schmelzpunkt des Ammoniakderivates liegt erst bei $280-285^\circ$. Proben von verschiedenen Darstellungen gaben folgende Analysenwerthe, denen zu Folge die Verbindung eine sehr complicirte Zusammensetzung hat.

Ber. für $C_{24}H_{27}N_3O_{13}$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C 50.97	50.98	51.05	—	— pCt.
H 4.77	4.97	4.76	—	— »
N 7.43	—	—	7.39	7.31 »

Danach wäre anzunehmen, dass zwei Moleküle $C_{12}H_{12}O_8$ zusammengetreten sind und drei Sauerstoffatome gegen Imidgruppen ausgetauscht haben:



Für sich oder besser mit Zinkstaub erhitzt, färbt die Substanz einen in den Dampf gehaltenen, mit Salzsäure getränkten Fichtenspan tief carminroth, so dass sehr möglicherweise ein Pyrrolring in der Substanz vorhanden ist. Mit Isatin und Schwefelsäure löst sich der Körper indessen roth, und nicht blau wie die einfachen Pyrrol-derivate.

Verhalten gegen Hydroxylamin.

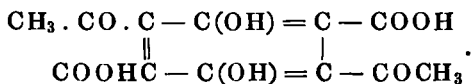
0.5 g $C_{12}H_{12}O_8$ in überschüssiger Natronlauge (10 ccm) gelöst wurden mit concentrirter Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat gemischt. Nach wenig Minuten ist die tiefe gelbe Farbe der Lösung verschwunden und nach einigem Stehen scheidet sich auf Salzsäurezusatz ein rein weisser Körper ab. Derselbe ist sehr schwer löslich in Wasser, selbst heissem, ebenso in verdünnten Säuren und fast unlöslich in Aether; leicht löst er sich in Alkohol, in Alkalien, Ammoniak und Soda (Kohlensäureentwicklung). Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol, oder öfterem Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether, schmilzt die Verbindung bei $251-252^{\circ}$ unter völliger Zersetzung. Vorsichtig erhitzt, sublimirt sie zum Theil. Mit Eisenchlorid färbt sich die alkoholische wässrige Lösung tief violett, wie der gelbe Ausgangskörper.

Analytische Proben ergaben die überraschende Thatsache, dass der Körper keinen Stickstoff enthält, desgleichen kein Chlor. Die Analysen von verschiedenen Darstellungen herrührender Substanz führten zur Formel: $C_{12}H_{10}O_8$.

Berechnet		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	51.06	51.16	51.13	51.45 pCt.
H	3.54	3.18	3.75	3.72 »

Demnach unterscheidet sich die Substanz von dem gelben Ausgangskörper um den Mindergehalt von 2 Wasserstoffatomen, sodass also hier einer der seltenen Fälle vorliegt, dass Hydroxylamin oxydirend wirkt. E. v. Meyer¹⁾ hat dies bei Oxanthranol beobachtet, welches, in alkoholisch-salzsaurer Hydroxylaminlösung erhitzt, Anthrachinon liefert; desgleichen Nietzki bei der Darstellung von Leukonsäurepentoxim aus Krokonsäure²⁾ mittelst Hydroxylamin, wobei gleichfalls Oxydation statthat.

Das Product von der Formel $C_{12}H_{10}O_8$ konnte somit möglicherweise ein echtes Benzolderivat sein, ein Derivat der Dioxyterephthalsäure



Es gelang mir leider hiermit ebensowenig wie mit dem Körper $C_{12}H_{12}O_8$ durch Abbau auf einfachere bekannte Verbindungen zu stossen. Die Oxydation mit Permanganat, wovon 8—9 Mol. verbraucht wurden, lieferte nur Essigsäure, die als Silbersalz identificirt wurde. Erwärmt man die Substanz im Rohr allmählich mit concen-

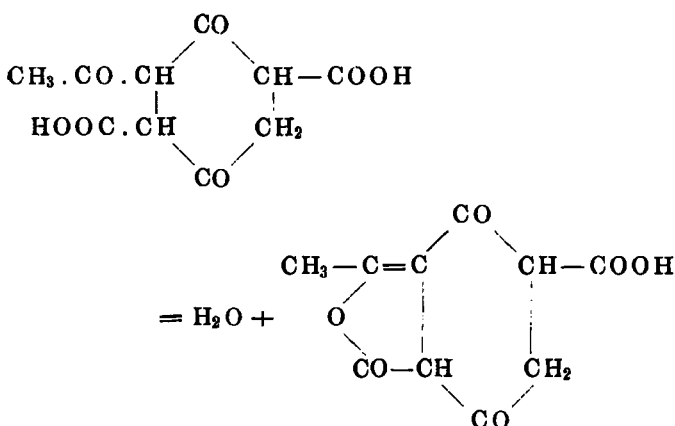
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 187, 497.

²⁾ Nietzki u. Benckiser, diese Berichte XIX, 305.

trirter Salzsäure, so löst sie sich bei 106° klar auf; nun muss rasch gekühlt werden, denn schon bei 115° tritt Gasentwicklung, dunkle Färbung, schliesslich bei 120° schon reichliche Humusbildung ein. Die von 106° abgekühlte Lösung bleibt klar, das Rohr enthält keinen Druck. Chloroform entzieht der Lösung kleine gelbe Kryställchen die chlorfrei sind, bei 145 – 146° schmelzen, eine hellbraune Eisenchloridfärbung liefern, kurz, die Verbindung gehört jedenfalls zur Kategorie, zu der auch die drei ursprünglichen gelben Verbindungen zählen. Möglicherweise ist sie identisch mit dem Körper von der Formel $C_{10}H_{10}O_7$.

Ebensowenig, wie die bis jetzt behandelten Reactionen des Körpers mit Basen einen sicheren Beweis für die ihm zuertheilte Formel zu Tage gefördert haben, gelang dies durch die nachstehend beschriebenen Versuche mit Säuren und Halogenen, die zumal mit der Absicht angestellt wurden, die Seitenketten des Diketohexamethylenringes abzusprengen. Ohne eingreifende Zerstörung des Rings vollzog sich dies jedoch in den seltensten Fällen. Vor Allem wäre zu erhoffen gewesen, dass Brom aus der Verbindung Bromanil erzeugen würde. Eine stürmische Reaction greift allerdings Platz; nachdem der Bromüberschuss verdampft ist, bleibt ein braunes, stark nach Essigsäure riechendes Oel, das durch öfteres Eindampfen von jener Beimengung befreit wird, und daher die Fähigkeit erlangt, allmählich zu krystallisiren. Auf Thon abgepresst und mit Ligroin gewaschen, stellt das Product weisse lange Nadelchen dar, die bromhaltig, in Soda zum Theil unter Brausen löslich und gegen Eisenchlorid ohne färbende Kraft sind. Der in Soda unlösliche Theil ist ebenfalls stark bromhaltig, und giebt beim Erwärmen mit Ammoniak starken Bromoformgeruch aus. Er schmilzt bei 100° . Jedenfalls liegt ein gebromtes (Penta- oder Hexabrom-)Aceton vor, welches durch völligen Zerfall des Moleküls $C_{12}H_{12}O_8$ gebildet wurde. Es sei hier gleich angefügt dass auch so eingreifende Reactionen, wie Destillation mit Zinkstaub oder Natronkalk lediglich brenzliche unerquickliche Gele ergaben.

Bei der Einwirkung der Mineralsäuren auf die Verbindung $C_{12}H_{12}O_8$ ist der Temperatur wieder besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur unverändert auf. Eine aus gleichen Theilen concentrirter und verdünnter Schwefelsäure bereitete Mischung bewirkt bei 135° Gasentwicklung und Zersetzung des gelben Körpers; kühlt man bei 135° rasch ab oder besser noch kocht man die Verbindung einfach mit concentrirter Salzsäure im offenen Kölbchen, so wird nur ein Essigsäurerest abgespalten und man erhält die gelbe Verbindung $C_{10}H_{10}O_7$ (vom Zersetzungspunkt 145°) neben mehr oder weniger unveränderter Substanz. Wirkt die Salzsäure bei 120° mehrere Stunden im Rohr



Die empirische Formel $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6$ bzw. $(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3)_n$ ergibt sich aus folgenden Verbrennungen.

Berechnet	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 53.57	53.04	53.43	(53.92) pCt.
H 3.57	4.08	3.86	4.08 »

Die geringe Löslichkeit der Substanz, sowie ihre Unvergasbarkeit machte die Bestimmung des Moleculargewichtes unmöglich.

Zürich. Chemisches Laboratorium des Polytechnikums des Prof. A. Hantzsch.

47. Franz Feist: Notizen über Dehydracetchlorid.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Das weitere Studium des schon mehrfach früher erwähnten¹⁾ Dehydracetchlorids $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$ wurde sowohl durch anderweitige Arbeiten als auch besonders durch sachliche Schwierigkeiten beträchtlich verzögert, sodass es bis jetzt nicht zum Abschluss und zur sicheren Erkenntniss seiner Constitution geführt werden konnte. Da ich auch in der nächsten Zeit diesem Specialfalle nicht werde näher treten

¹⁾ Siehe vorige Abhandlung.