

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortges. von C. Hell. Bd. VI. Lfrg. 5. (Schwefelsäuren.) Braunschweig 1892.
 396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. 48. Lfrg. (Quecksilber-Säuren.)
 564. Losanitsch, S. M. Chemische Technologie. Dritter Abschnitt: Glas, Keramik, Kalk, Cement, Gyps. Belgrad 1892.

Der Vorsitzende:
 G. Kraemer.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Mittheilungen.

124. A. Hantzsch: Ueber die Spaltungsproducte der Anilsäuren.

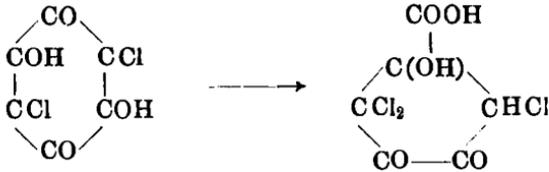
(Eingegangen am 29. Februar).

Zufolge zweier in diesen Berichten¹⁾ erschienener Mittheilungen entsteht durch Einwirkung von Chlor, bez. unterchloriger Säure auf Chloranilsäure und von Brom auf Bromanilsäure eine Reihe von Substanzen, welche als halogenisirte Ketone bezw. Carbonsäuren des Pentamethylens anzusehen sind. Gegen die von mir begründete Auffassung einiger dieser Körper bezw. der Processe, nach welchen sie sich bilden, hat sich vor einiger Zeit J. U. Nef.²⁾ gewandt, indem er auf Grund seiner Beobachtungen zugleich auch an der Richtigkeit einiger von mir ausgeführter und ziemlich eingehend beschriebener Versuche zweifeln zu müssen glaubt. Ich habe daher Hrn. H. Landolt veranlasst, die Spaltungsproducte der Chloranilsäure durch Chlor und die der Bromanilsäure durch Brom bezüglich der streitigen Punkte nochmals genau zu untersuchen. Hierdurch ist einmal, wie Hr. Landolt in der folgenden Abhandlung selbst mittheilen wird, eine bisher noch vorhandene Lücke durch Isolirung der primären Einwirkungsproducte der Halogene auf die Anilsäuren ausgefüllt, sodann aber auch die Auffassung von mir gegenüber den Einwänden von Nef in allem Wesentlichen bestätigt worden. Um diese streitigen Punkte zu erledigen, was in diesen Zeilen geschehen soll, muss vorher der bisherige Stand der Frage kurz gekennzeichnet werden.

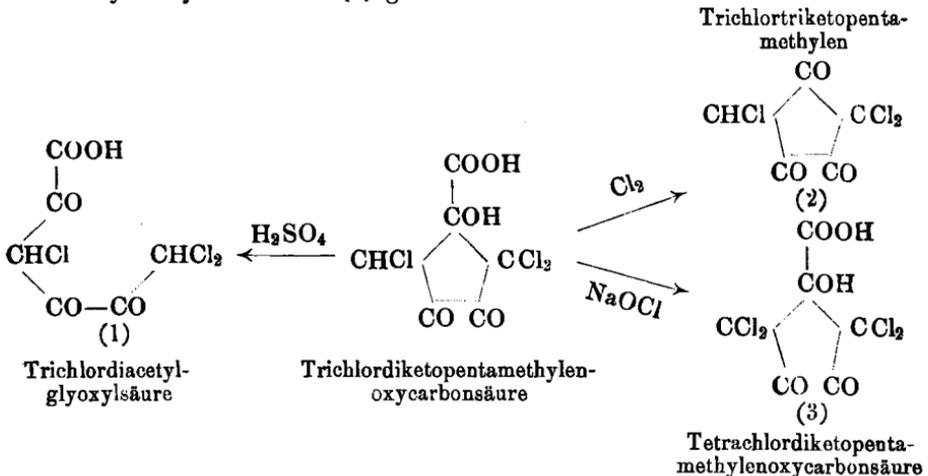
¹⁾ Diese Berichte XXI, 2421 und XXII, 2841.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 42, 161 ff.

Nach meinen Beobachtungen entsteht aus Chloranilsäure durch Einwirkung von Chlor in alkalischer Lösung, also von unterchlorigsaurem Salz, direct Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure.



wobei sich allerdings die interessanteste Phase, d. i. das bei der Umwandlung des sechsgliedrigen Kohlenstoffringes in den fünfgliedrigen gebildete Zwischenproduct der Beobachtung entzog. Aus der entstandenen ringförmigen Oxysäure wurde sodann einerseits durch Schwefelsäure die ihr isomere offene Trichlorodiacetyl-glyoxylsäure (1) erhalten, und andererseits durch weitere Chlorirung, je nachdem dieselbe in saurer oder alkalischer Lösung vor sich geht, entweder Trichlortriketopentamethylen (2), oder Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure (3) gebildet:



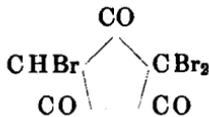
Die Einwirkungsproducte von Brom auf Bromanilsäure wurden, weil schwieriger zu fassen, damals weniger eingehend untersucht. Es entstand hiebei in erster Linie ein als »Bromanilsäurebromid« angesehenes und bezeichnetes Product; dasselbe konnte zwar nicht rein dargestellt werden, wurde aber in seinen Eigenschaften genau definiert und beschrieben¹⁾.

Seine grosse Unbeständigkeit, besonders seine Neigung, sich sehr leicht wieder in Bromanilsäure zurückzuverwandeln, sind damals

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2439.

schon betont worden. Durch reducirende Mittel konnte es quantitativ wieder in Bromanilsäure zurückverwandelt werden, doch ging diese Eigenschaft merkwürdiger Weise verloren, sobald die Lösung mit Alkali versetzt, und dann wieder neutral oder sauer gemacht worden war; was für ein Product hierbei entstand, wurde damals nicht weiter untersucht. Jedenfalls gelang es nicht, aus Bromanilsäure und Brom auf ähnliche Weise wie die Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, die ihr analoge Tribromoxycarbonsäure zu erhalten; es resultirte als Endproduct nur

Tribromtriketopentamethylen,

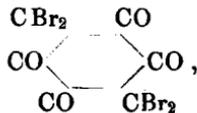


Wie bereits früher hervorgehoben, ergänzen sich die aus der Bromanilsäure durch Brom und die aus der Chloranilsäure durch Chlor erhaltenen Producte wechselseitig.

Das sogen. »Bromanilsäurebromid« ist das primäre Einwirkungsproduct, weil es noch in Bromanilsäure übergeführt werden kann, also den Sechsring noch enthält; ein Repräsentant der zweiten Phase ist nur in der Chlorreihe bekannt, nämlich die Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure; die tertiären Umwandlungsproducte sind die Trihalogentriketopentamethylene, welche sowohl von der Chlor- wie von der Bromanilsäure aus dargestellt werden können.

Die Einwürfe von Nef gründen sich nun hauptsächlich auf folgende, von ihm aufgefundenene Reactionen:

Aus bromanilsaurem Silber und Brom unter Ausschluss von Wasser entsteht Tetrabromtetraketoexamethylen,



welches durch Wasser in Kohlensäure, Bromwasserstoff und Tribromtriketopentamethylen gespalten wird:



Nef nimmt danach an (Seite 180), dass die Tetrahalogen-tetraketoexamethylene überhaupt aus Anilsäuren und Halogenen stets, also auch in wässriger Lösung als primäre Producte auftreten; weiter glaubt er, auch auf Grund später folgender Beobachtungen, dass die von mir als Tri- bez. Tetrachlor-Diketopentamethylenoxycarbonsäure angesehenen Verbindungen eine ganz andere Constitution besitzen; end-

lich erklärt er auch das von mir in erster Phase erhaltene »Bromanilsäurebromid« für ein Gemenge von Bromanilsäure mit Tribromtriketopentamethylen.

Um diese letztere Behauptung zuerst zu widerlegen, so ist dieselbe gar nicht anders zu erklären, als dass Nef meine Abhandlung nur ganz oberflächlich gelesen, und seine hierauf bezüglichen Versuche nur ungenau wiederholt haben kann; denn obgleich die Formel des primär aus Bromanilsäure mit Brom erhaltenen Productes der leichten Zersetzlichkeit wegen noch nicht festgestellt worden war, so wird es in der betreffenden Abhandlung¹⁾ doch durch sein Verhalten sehr gut charakterisirt. Es ist daselbst (Seite 2039) bemerkt, dass man beim Versetzen von bromanilsaurem Salz mit titrirtem Bromwasser in dünnen Schichten ganz deutlich erkennen kann, dass fast gleichzeitig mit dem Zusatz des letzten Tropfens Bromwasser die vorher rothe Lösung eine hellbraune Farbe annimmt«, und es wird fortgefahren:

»Diese Flüssigkeit ist ungemein leicht wieder in Bromanilsäure rückzuverwandeln; durch vorsichtigen Zusatz von Natriumbisulfit färbt sie sich wieder intensiv roth, und scheidet bei genügender Concentration die grösste Menge des ursprünglichen Alkalisalzes wieder ab.«

Das durch Ausäthern und Verdampfen des Extractes erhaltene farblose Product liess sich durch seine Schwerlöslichkeit in Chloroform von der Bromanilsäure trennen, war auch in Wasser sehr löslich und nur deshalb, sowie wegen der leichten Zurückwandlung in Bromanilsäure bisher nicht analysenrein erhalten worden. Es besass aber die sehr charakteristische Eigenschaft, durch Alkalien in tief eingreifender Weise verändert zu werden; denn es wird (S. 2440) ausdrücklich bemerkt:

»Dieselbe farblose Lösung, welche mit Leichtigkeit durch Bisulfit Bromanilsäure regenerirt, hat diese Fähigkeit verloren, sobald man nur wenig Alkali vorher hinzugegeben hat.«

Aus alledem geht also aufs Deutlichste hervor, dass aus Bromanilsäure und Brom zunächst ein farbloses Product entsteht, welches noch alle 6 Kohlenstoffatome des Benzolringes enthalten muss, dass also die Annahme Nef's²⁾, das »Bromanilsäurebromid« sei wohl ein Gemenge von Bromanilsäure mit Tribromtriketopentamethylen, schon von vornherein im Widerspruche mit jenen Thatsachen steht.

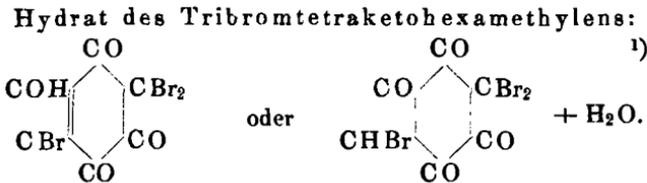
Thatsächlich ist die fragliche Verbindung von Hrn. Landolt rein dargestellt und analysirt worden. Sie enthält in der That noch alle 6 Kohlenstoffatome der Bromanilsäure, und verwandelt sich durch Reduction leicht quantitativ wieder in dieselbe zurück, genau entsprechend meinen früheren Angaben. Die erwähnte Ansicht von Nef,

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2439.

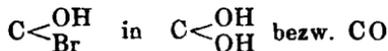
²⁾ Journ. für prakt. Chem. 160, 181.

dass sie ein Gemenge von Bromanilsäure und Tribromtriketopentamethylen sei, ist also damit endgiltig widerlegt.

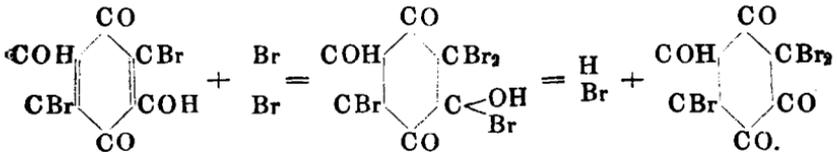
Den Namen »Bromanilsäurebromid« welche ihr von mir wegen ihrer Bildung aus Bromanilsäure durch Bromwasser und ihrer leichten Reduction zu Bromanilsäure beigelegt wurde, verdient diese Verbindung allerdings deshalb nicht mehr, weil ihre Zusammensetzung nicht durch die Formel $C_6(OH)_2Br_2O_2 + Br_2$, sondern durch die Formel $C_6(OH)_2Br_2O_2 + HOBr$ wiedergegeben wird; sie kann also nicht als Anlagerungsproduct von Brom, sondern von unterbromiger Säure aufgefasst werden. Sie ist ein



Da aber der Körper thatsächlich durch Einwirkung von Brom auf Bromanilsäure entsteht, so wird jedenfalls zunächst das wirkliche Bromanilsäurebromid gebildet, und erst in diesem die Gruppe:



verwandelt.



Bei der Chloranilsäure hat Hr. Landolt ein ganz ähnliches Verhalten beobachtet; zwar nicht durch Einwirkung des freien Halogens, welches direct zum Trihalogentriketopentamethylen führt, sondern durch Anlagerung von freier unterchloriger Säure entsteht das analoge Trichlortetraketohexamethylen.

1) Diese beiden Formeln mit der Gruppe $COH = CBr$ und $CO - CHBr$ betrachte ich vorläufig als tautomer, da es nicht entschieden ist, welche dem stabilen Zustande des Moleküls entspricht.

Nur der bequemeren Formulirung und Bezeichnungswese halber wird die letztere, die des Hexamethylderivates, gebraucht werden. Aehnliches gilt auch für die meisten anderen aus den Anilsäuren erhaltenen Derivate mit einem Fünfring.

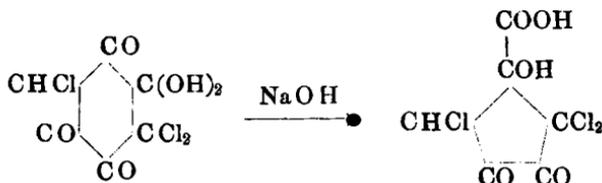
Für die Erklärung des Processes selbst besitzen diese Fragen natürlich nur eine ganz untergeordnete Bedeutung.

Damit ist also die Natur der primären Umwandlungsproducte der Chlor- und Bromanilsäure in wässriger Lösung festgestellt worden.

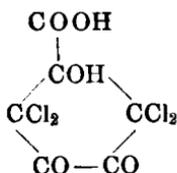
Die darauf folgende Umwandlung des Ringes mit sechs Kohlenstoffatomen vollzieht sich nunmehr bei dem Trichlorderivat ¹⁾ analog den Zincke'schen Erklärungen unter Bildung einer Oxycarbonsäure: Der Sechsering mit der Gruppe CO—CO—CCl₂ wird unter dem Einfluss des Alkalis gesprengt, und in den Fünfring mit der Gruppe:

COH—COOH verwandelt; denn wenn man die Lösung des Trichlortetraketohexamethylens

alkalisch macht, dann wieder ansäuert und mit Aether extrahirt, so erhält man statt des Hexamethylendervates das des Pentamethylens, die bereits bekannte Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure:



Allein wie oben bereits flüchtig berührt, wendet sich Nef ²⁾ auch gegen diese Auffassung der »Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure« bzw. der aus dieser durch weitere Behandlung mit unterchloriger Säure in alkalischer Lösung entstehenden chlorreicheren »Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure«,



und zwar nach seiner Meinung aus folgendem Grunde:

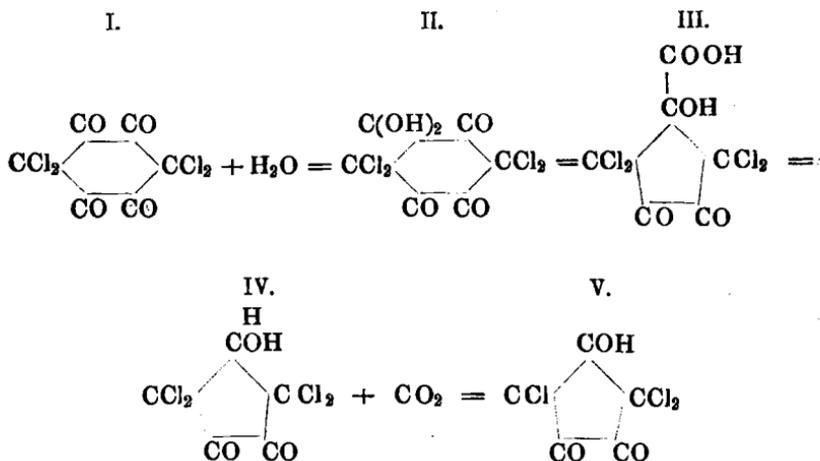
Das von ihm aus Chloranilsäure durch Chlor bei Ausschluss von Wasser erhaltene bereits oben erwähnte Tetrachlortetraketohexamethylen zerfällt durch Wasser in Halogenwasserstoff, Kohlensäure und Trichlortriketopentamethylen.



¹⁾ loc. cit. S. 182.

²⁾ Das abweichende Verhalten des Tribromketons wird in der folgenden Mittheilung besprochen werden.

Nef formulirt diesen Vorgang folgendermaassen:



und fährt dann fort:

»Aus der Formulirung (I) bezüglich der Entstehung der Pentamethylderivate geht hervor, dass die Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, welche als Zwischenproduct III höchst wahrscheinlich entstehen müsste, nicht existenzfähig ist.«

»Nun beschreibt aber Hantzsch diesen Körper als ein ganz besonders beständiges Product, und ich vermuthe deshalb, dass den Substanzen, welche dieser Chemiker bei der Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf Chloranilsäure erhalten hat, eine andere Constitution als die angegebene zukommt.«

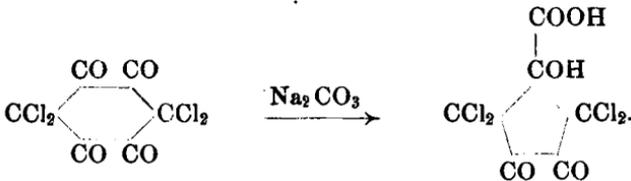
Allein diese Schlussfolgerung ist bereits sehr eigenthümlich.

Nef bedarf zu seiner Formulirung eines unter den von ihm eingehaltenen Bedingungen nicht entstehenden Zwischenproductes, das auf anderem Wege bereits erhalten worden ist. Statt nun aber eher an der Richtigkeit seiner Formulirung zu zweifeln, bezweifelt er umgekehrt lieber die Existenz der wohl untersuchten Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure und damit zugleich auch die Constitution der ihr verwandten, ursprünglichen Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, welche durch die Ueberführbarkeit in Trichlortriketopentamethylen besonders gut charakterisirt ist, also alles nur, weil die erstere dieser Säuren nach seiner Formulirung, d. i. unter ganz anderen Bedingungen nicht entsteht.

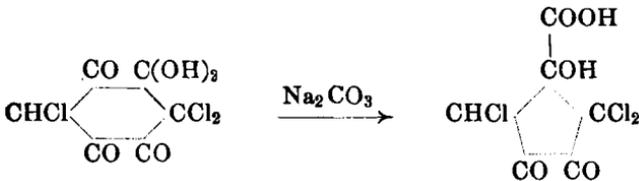
Allein davon abgesehen, fällt diese Behauptung Nef's dadurch dahin, dass gerade auch das Nef'sche Tetrachlortetraketohexamethylen unter scheinbar geringfügiger Aenderung der Versuchsbedingungen in die nach Nef nicht existenzfähige Tetrachloroxysäure übergeht.

Bestätigt wurde allerdings, dass Wasser direct zum Trichlortriketopentamethylen führt; allein da nach den bisherigen Erfahrungen die Oxycarbonsäuren mit dem Fünfring meist nur in alkalischer Lösung entstehen, während in saurer Lösung andere Producte gebildet werden, da z. B. Chloranilsäure nur durch alkalische Chlorlösung Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, durch freies Chlor aber Trichlortriketopentamethylen erzeugt, so lag es nahe anzunehmen, dass das Tetrachlortetraketohexamethylen, welches durch Wasser, d. i. bei Anwesenheit freier Säure, in Trichlortriketopentamethylen übergeht, durch alkalische Flüssigkeiten in die entsprechende Oxycarbonsäure übergeführt werde. Dem ist in der That so.

Wie Hr. Landolt fand, verwandelt sich Tetrachlortetraketohexamethylen beim Lösen in verdünnter Natronlauge oder Sodalösung in Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure,

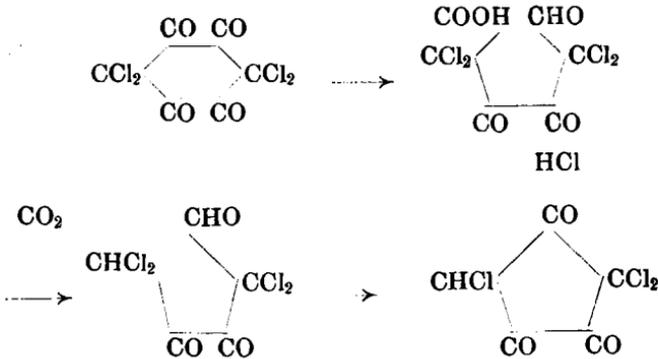


Dadurch ist der zweite hauptsächlichste Einwurf Nef's widerlegt, die der Säure von mir beigelegte Constitution neuerdings bestätigt worden und zugleich eine vollständige Parallele zwischen dem Verhalten dieses Tetrachlortetraketohexamethylens, und dem des Trichlortetraketohexamethylens hergestellt, welches letzteres wie oben erwähnt, unter denselben Bedingungen sich ebenso glatt in Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure verwandelt.

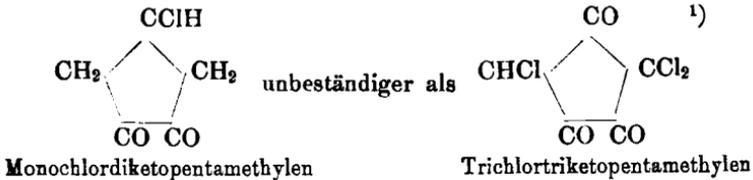


Warum die an sich so beständige Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure nicht auch unter andern Bedingungen aus dem Tetrachlortetraketohexamethylen, im speciellen Fall also durch Wasser, d. i. in saurer Lösung entsteht, dies zu erklären ist nicht Zweck dieser Arbeit; wahrscheinlich dürfte die von Nef gegebene Formulierung gar nicht den wirklichen Reactionsverlauf wiedergeben. Unter allem Vorbehalt werde die Vermuthung ausgesprochen, dass sich der Ring des Tetrachlortetraketohexamethylens durch Wasser an einer andern Stelle öffne, als durch Alkali, d. h. nicht durch Spaltung der Gruppe

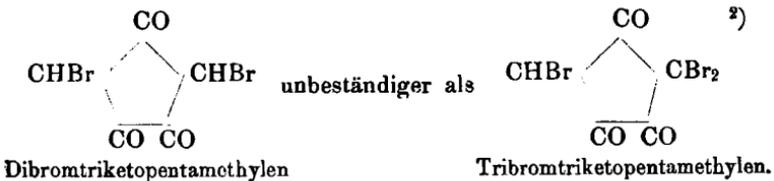
CCl_2-CO , sondern zwischen zwei Carbonylgruppen; alsdann würde eine offene β -Ketonsäure entstehen, aus dieser Kohlensäure abgespalten und unter Vermittlung eines Zwischenproductes das Trichlortriketopentamethylen gebildet werden.



Einer allfälligen Meinung gegenüber, dass die Tetrachlorsäure wegen der Anhäufung negativer Elemente sehr unbeständig, und insbesondere weniger stabil sein müsse als die analoge Trichloroxyssäure, braucht nur darauf hingewiesen zu werden, dass die ähnliche Erscheinung gerade bei Pentamethylenderivaten häufig vorkommt. So ist z. B.:



und das später zu beschreibende:



Desgleichen, wenn man aus der Anwesenheit gewisser Gruppen bei verschiedenen Verbindungen auf ein durchweg gleichartiges Verhalten derselben schliessen wollte, so müsste man beispiels-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2844.

²⁾ Vergl. die folgende Mittheilung.

weise erwarten, dass, da die Hexamethylenderivate mit der Gruppe $\text{CO}-\text{CCl}_2-\text{CO}-\text{CO}$ gegen Alkalien sehr unbeständig sind, auch die entsprechenden Pentamethylenderivate sich gleich verhielten; allein dies ist nicht der Fall; so bildet z. B. das Trichlortriketopentamethylen ein gegen Wasser beständiges Ammonsalz, woraus man eben nur die auch aus räumlichen Verhältnissen zu schliessende, von Baeyer u. A. wiederholt betonte geringere Spannung des Pentamethylenringes gegenüber dem Hexamethylenring erkennt.

Die grosse Beständigkeit der Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure ist also von diesen Gesichtspunkten aus als eine zwar noch nicht genügend erklärte, aber sicher vorhandene und nicht ohne Analogie dastehende Thatsache zu betrachten.

Endlich bleibt noch ein weniger wesentlicher Punkt in der Nef'schen Abhandlung zu berühren.

Nef betrachtet die von mir entdeckten, mehrfach erwähnten Substanzen



nicht als Triketone, sondern als Hydroxylverbindungen von der Formel



und glaubt hierdurch eine von der meinigen abweichende und richtigere Auffassung zu vertreten. Er spricht sich hierüber folgendermassen aus:

»Da die Substanz (Tribromtriketopentamethylen) eine einbasische Säure ist, so ist sie wohl als Tribromoxydiketopentamethylen zu betrachten und nicht als Tribromtriketopentamethylen wie Hantzsch annimmt.«

Es ist hierzu nur zu bemerken, dass schon bei der ersten Beschreibung des Trichlorderivates¹⁾ die saure Natur desselben erkannt, und für sein Ammonsalz die Hydroxylformel zu Grunde gelegt worden ist. Ob aber die gleiche Formel auch für die freie »Säure« gilt, hat bis jetzt auch Nef nicht bewiesen, und bis dahin wird man eben die beiden tautomeren Formen nebeneinander bestehen lassen müssen. Wenn aber auch, besonders in Rücksicht auf die Versuche von Zincke die Hydroxylformel bereits jetzt als wahrscheinlicher hingestellt werden kann, so ist doch jedenfalls die von Nef angenommene Bezeichnung der Körper als Tribromoxydiketopentamethylene in sofern incorrect,

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2435.

als sie alsdann keine Derivate des Pentamethylens, C_5H_{10} mehr sind, sondern sich von einem Kohlenwasserstoff C_5H_8 ableiten, welchen Zincke als R—Penten bezeichnet.

Bei dem eigenthümlichen chemischen Verhalten dieser (wie auch anderer) Spaltungsproducte der Benzolreihe wurden einige der aus Chlor- bez. Bromanilsäure erhaltenen Verbindungen nebst verwandten Substanzen auch auf ihr elektrisches Leitvermögen untersucht, und dadurch ihre Basicität bez. die Stärke ihrer sauren Natur bestimmt. Begonnen wurde mit der Chloranilsäure selbst, welcher des Interesses wegen die Nitranilsäure angefügt wurde. Die Bezeichnungen sind diejenigen Ostwald's:

Chloranilsäure, $C_6Cl_2O_2(OH)_2$.

ν	μ	μ	Mittel
256	425.7	426.5	426.1
512	473.9	475.6	474.6
1024	533.2	535.7	534.5
2048	606.1	608.9	607.5

Ausserordentlich starke, zweibasische Säure, den starken Mineralsäuren an die Seite zu stellen. Die Dissociation erstreckt sich bereits von Anfang an auf beide Säure-Wasserstoffatome; die Constante kann nicht berechnet werden. Die Menge der gelösten Säure musste durch Abwägen bestimmt werden, da sich ihre Lösungen wegen der intensiv rothen Farbe nicht titiren lassen.

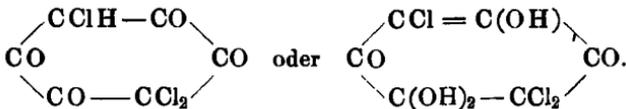
Nitranilsäure, $C_6(NO_2)_2O_2(OH)_2$,

wurde theils von Hrn. Nietzki freundlichst zur Verfügung gestellt (I), theils selbst bereitet (II). Die Säure lässt sich mit Natron und Phenolphthaleïn gut titiren. Nur verschwindet die Röthung wegen der grossen Zersetzlichkeit der Säure in wässriger Lösung zu Oxalsäure und Blausäure bereits nach einigen Secunden immer wieder. Diese letztere Beobachtung hat wohl zu der »Berichte XXIII, 2841« ausgesprochenen Meinung geführt, dass die Nitranilsäure nicht scharf titirt werden könne.

I.		II.	
ν	μ	ν	μ
31.8	638.3	31.6	634.1
63.4	656.5	63.2	653.4
127.1	675.4	126.4	674.6
254.2	694.1	252.8	693.1
508.4	711.5	505.6	712.2
1017.0	724.1	1011.0	725.3

Entsprechend dem Vorhandensein zweier Nitrogruppen an Stelle zweier Chloratome ist Nitranilsäure noch viel stärker, als Chloranilsäure, und der Schwefelsäure direct vergleichbar. Die stark saure Natur der Anilsäuren ist um so bemerkenswerther, als nicht Carboxylwasserstoff, sondern Phenolwasserstoff abdissociirt. Die betreffenden beiden Wasserstoffatome sind aber von lauter stark negativen Elementen umgeben, während an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff völlig fehlt. Ein ähnliches Verhalten zeigt bekanntlich als einbasische Säure die Pikrinsäure.

Hydrat des Trichlortetraketohexamethylens,



Bei der grossen Zersetzlichkeit dieses primären Umwandlungsproductes der Chloranilsäure durch unterchlorige Säure konnte dasselbe nie in der für Leitfähigkeitsbestimmungen wünschbaren Reinheit erhalten werden.

$$\mu_{\infty} = 355$$

ν	μ_1	μ_2	μ_3	Mittel	100 K
64	318.0	314.3	318.6	317.0	11.7
128	331.7	330.0	329.8	330.5	9.8
256	343.1	341.3	340.0	341.8	9.8
512	352.5	348.9	346.7	349.4	—
1024	361.5	359.7	357.1	359.4	—

Die Constante k kann nicht genau berechnet werden, da die Werthe für μ dem Werthe für μ_{∞} zu nahe liegen.

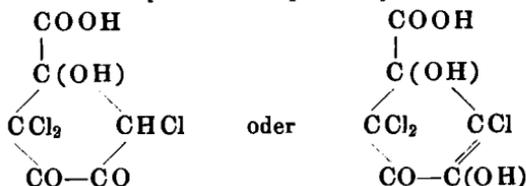
Das Additionsproduct von Chloranilsäure und unterchloriger Säure ist bedeutend schwächer als Chloranilsäure. Anfangs verhält es sich als eine zwar sehr starke, aber einbasische Säure; erst bei Verdünnungen von etwa 1000 L. steigt die Leitfähigkeit über den Grenzwert der einbasischen Säuren hinaus, macht sich also die Bibasicität geltend. Die zweite der obigen Constitutionsformeln bringt diese Thatsache gut zur Anschauung, indem danach das eigentlich saure Wasserstoff-

atom wie in der Chloranilsäure der Gruppe $\text{C}(\text{OH}) \begin{array}{l} \diagup \text{CCl} \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$, und das

später abdissociirende dem schwächer sauren Complexe $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \text{C}(\text{OH})_2 \\ \diagup \text{CCl}_2 \end{array}$

zugehört. Hinsichtlich des Leitvermögens könnte das Trichlortetraketohexamethylen etwa mit der Oxalsäure verglichen werden.

Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure,



Diese dem eben behandelten Keton isomere Säure ist ebenfalls zu Folge der Titration nie ganz rein zu erhalten, sondern von kleinen Mengen einer Säure mit niedrigem Moleculargewicht begleitet; wahrscheinlich von Salzsäure; denn in der That wird, durch Silbernitrat nachweisbar, aus der Oxysäure durch Alkali, aber auch schon langsam durch Wasser, stets etwas Chlorwasserstoff gebildet. Diese Erscheinung zeigte sich an Präparaten verschiedener Darstellung, ebenso auch die zum Theil mit dieser Zersetzung zusammenhängende starke Abnahme der Constanten mit der Verdünnung

v	μ_1	μ_2	m	100 k
32	260.0	256.8	258.4	6.09
64	289.6	287.7	288.6	5.52
128	313.8	311.1	312.4	5.02
256	332.3	327.8	330.0	4.79
512	344.8	343.7	344.2	
1024	354.6	352.2	353.4	

Die Titration ergab ihre Monobasicität. Die Säure ist also eine sehr starke, bei 1000 Litern nahezu völlig dissociirte Monocarbonsäure

sogen. Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure,
 $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_6$.

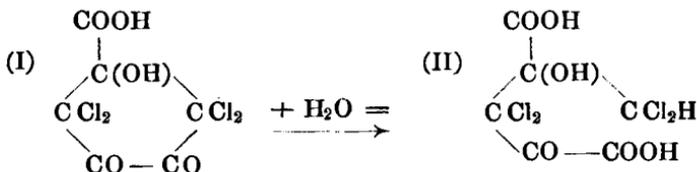
Nur als Hydrat bekannt, und bereits zufolge der Analyse ihrer Salze¹⁾ zweibasisch, erwies sie sich auch durch Titration und Leitfähigkeit unzweideutig als starke, zweibasische Säure, deren Moleküle selbst bei mässigen Verdünnungen bereits das zweite Wasserstoffatom theilweise abgespalten haben:

v	μ_1	μ_2	Mittel
23.3	388.4	388.4	388.4
66.6	425.6	425.6	425.6
132.2	470.9	470.9	470.9
266.4	522.3	522.3	522.3
532.8	575.8	578.0	576.9
1065.6	627.1	630.3	628.7

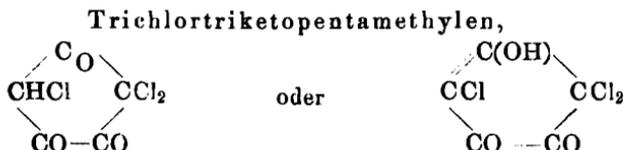
¹⁾ Diese Berichte XXII, 2841.

Der ausgesprochen zweibasische Charakter dieser Säure ist für ihre Constitution von Bedeutung.

Dadurch wird nämlich bestätigt, was ich bereits früher für wahrscheinlich erachtet habe, dass dieses »Hydrat der Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure« in Wirklichkeit gar nicht mehr den Fünfring enthält, sondern eine durch hydrolytische Spaltung desselben an seiner empfindlichsten Stelle hervorgegangene offene Dicarbonsäure der Formel II darstellt:



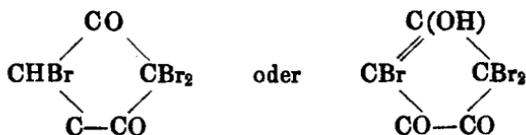
Bemerkenswerth ist diese Erscheinung auch deshalb, weil sie zeigt, wie aus einem Benzolderivat nicht nur ein normales Hexanderivat, sondern unter Umständen sogar ein Fettkörper mit verzweigter Kohlenstoffkette hervorgehen kann.



Auch die trocken abgewogene Substanz ergab beim Titriren schon anfangs einen erheblichen höheren Titer; derselbe vergrößerte sich beim Stehen der wässrigen Lösung, entsprechend einer auch nachweisbaren und mit der Zeit fortschreitenden Zersetzung, bezw. Abspaltung von Salzsäure. So z. B. ergab ein und dieselbe Menge von 0.5455 g abgewogenen Triketons, direct titirt, schon bei der ersten Titration einen Säuretiter, welcher 0.5738 g Triketon entsprechen würde; dieselbe Lösung nach kürzerem Stehen einen Titer entsprechend 0.5773 g und nach sehr langem Stehen gar einen solchen von 0.6358 g. Bei der Unmöglichkeit, reine Substanz darzustellen, machen die gefundenen Zahlen natürlich keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit; die Zahlen unter μ_2 beziehen sich auf eine etwas länger gestandene Lösung und sind daher etwas grösser als die directen unter μ_1 .

ν	μ_1	μ_2
31.2	320.1	327.1
02.4	328.8	336.6
124.8	333.6	342.0
249.6	340.9	346.8
499.2	347.4	351.2
998.4	351.1	357.8

Tribromtriketopentamethylen.



Verhielt sich völlig wie das vorher beschriebene Chlorderivat.

ν	μ_1	μ_2
30.4	324.1	325.0
60.8	331.9	331.7
121.6	336.7	336.6
243.2	342.1	342.8
486.4	346.5	345.9
972.8	349.7	349.5

Trotz der geringen Genauigkeit der Leitfähigkeitszahlen zeigt sich deutlich, dass beide Substanzen äusserst starke einbasische Säuren sind, welche bereits in ziemlich concentrirter Lösung dem Grenzwert der Dissociation so nahe sind, dass die Dissociationsconstante nicht berechnet werden kann.

Sie stehen an Stärke nur wenig hinter den Halogenwasserstoffsäuren zurück; die Natur des Halogens hat auch hier keinen merklichen Einfluss auf ihre Stärke. Man könnte versucht sein, zu glauben, dass diese Triketone wenigstens in wässriger Lösung, ähnlich der Tetrachlor-diketopentamethylenoxycarbonsäure, echte, durch Aufspaltung des Fünfringes entstandene Carbonsäuren darstellten ($\text{COOH} \cdot \text{CBrH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr}_2$), wenn nicht die Existenz eines festen Ammonsalzes von der Formel $\text{C}_5\text{Br}_3\text{O}_3(\text{NH}_4)$ diese Möglichkeit ausschliesse.

Die Messungen bezw. Berechnungen der Leitfähigkeit dieser Säuren hat Hr. Dr. C. Barth ausgeführt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

Zürich, im Februar 1892.