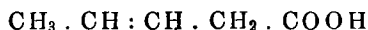


619. Th. Zincke: Nachträgliche Bemerkungen
zu der Mittheilung V über die Einwirkung von Chlor
auf Brenzcatechin und *o*-Amidophenol.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 10. December.)

In der letzten Mittheilung ¹⁾ über diesen Gegenstand haben Küster und ich gezeigt, dass die aus den beiden Hexachlorketo-*R*-pentenen, C_5Cl_6O entstehenden, an sich sehr verschiedenen Säuren C_4Cl_5COOH , bei der Reduction ein und dieselbe Säure C_4H_7COOH liefern, und dass diese Säure ihrem Verhalten nach Aethylidenpropionsäure



sein muss, identisch mit einer aus Propionaldehyd und Malonsäure erhaltenen, früher als Propylidenessigsäure bezeichneten Säure.

Wir haben aber nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass einige unserer Beobachtungen im Widerspruch ständen mit den Beobachtungen anderer Chemiker, namentlich mit denen Fittig's. So haben wir weder die aus Malonsäure und Propionaldehyd dargestellte Säure — die frühere Propylidenessigsäure — noch unsere aus den Ketonen erhaltene Säure in Valerolacton überführen können. Die Addition von Bromwasserstoff gelang leicht, die erhaltene Bromvaleriansäure war, nach der Brombestimmung zu urtheilen, ausreichend rein, gab aber beim Kochen mit Wasser nur Spuren eines lactonartigen Körpers. Fittig hatte dagegen seine Aethylidenpropionsäure auf die angegebene Weise ohne Schwierigkeiten in Valerolacton überführen können.

Da wir unsere Säure für Aethylidenpropionsäure halten mussten, so erschien es uns möglich, dass Fittig's Säure noch Allylessigsäure enthalten habe (nicht wie es irrthümlicher Weise in unserer Mittheilung heisst: »gewesen sei«). Die Möglichkeit, dass sich bei der Zersetzung der Methylparaconsäure ²⁾ die beiden eben genannten Säuren bilden können, wird man nicht in Abrede stellen wollen, doch theilt Fittig mir mit, dass seine Aethylidenpropionsäure ganz sicher rein gewesen sei und keine Allylessigsäure enthalten habe. Unsere Misserfolge mussten demnach dadurch hervorgerufen worden sein, dass wir die richtigen Bedingungen zur Umwandlung der Bromvaleriansäure in Valerolacton nicht getroffen hatten. Einer brieflichen Mittheilung Fittig's verdanken wir jetzt die Kenntniss der einzuhaltenden Bedingungen; es ist nöthig, die durch Kochen der Bromvaleriansäure mit Wasser erhaltene Lactonlösung sofort zu verarbeiten, man muss rasch ab-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2104.

²⁾ Ann. d. Chem. 255, 24.

kühlen, mit Soda alkalisch machen und dann gleich mit Aether ausschütteln. Das haben Küster und ich nicht beachtet und so ist uns das Lacton bis auf Spuren, welche wir auf Beimengungen zurückführen wollten, entgangen¹⁾.

Bei genauer Einhaltung obiger Bedingungen gelingt es in der That, die aus dem Keton von 31° Schmelzpunkt dargestellte Säure $C_5H_8O_2$ mit guter Ausbeute in Valerolacton überzuführen; zu dem gleichen Resultat gelangt man, wenn man die Säure mit verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volumen Wasser und Säure) kocht²⁾; die Lactonbildung erfolgt leicht. Bei der ungesättigten Säure aus dem isomeren Keton (Schmelzpunkt 92°), welche weniger leicht zugänglich ist, wurde nur die letztere Methode benutzt und zwar ebenfalls mit gutem Erfolg.

Beide Säuren verhalten sich demnach genau so wie die Aethylidenpropionsäure.

Inzwischen sind die Säuren, um welche es sich hier handelt und deren Identificirung so viel Mühe machte, von Fittig durch Darstellung der Dibromide scharf charakterisirt worden³⁾, es ist jetzt ein Leichtes, zu entscheiden, welche der drei normalen Säuren $C_5H_8O_2$ vorliegt.

Es ist daher auch nicht unterlassen worden, die aus den Ketonen C_5Cl_6O dargestellten Säuren in die Dibromide überzuführen und diese unter sich und mit einem von Fittig erhaltenen Präparat zu vergleichen.

Die aus Petroleumäther umkrystallisirten Dibromide der beiden Säuren schmelzen etwas über 65° und denselben Schmelzpunkt zeigte unter gleichen Bedingungen die Dibromäthylidenpropionsäure Fittig's.

Diese Versuche sind ausreichend, um den durch unsere früheren Untersuchungen hervorgerufenen Zweifel zu beseitigen, was wir jetzt beobachtet haben, stimmt mit den Folgerungen, welche aus dem Verhalten der Säuren bei der Oxydation gezogen wurden⁴⁾, durchaus überein.

Bei der Darstellung der Säuren aus den Ketonen wurde Alles vermieden, was zu einer Umlagerung hätte führen können. Die Reduction wurde in der Kälte soweit wie möglich vor sich gehen gelassen und erst gegen Ende kurze Zeit auf 40–50° erwärmt, ganz

¹⁾ Diese Berichte 24, 908.

²⁾ Diese Methode war zur Zeit unserer ersten Versuche noch nicht bekannt.

³⁾ Diese Berichte 26, 2079. Die betreffende Mittheilung ist gleichzeitig mit unserer Abhandlung erschienen.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 2117.

ohne Erwärmen kommt man nicht zum Ziel, da etwas Chlor hartnäckig zurückgehalten wird.

Die aus dem Keton von 31° Schmelzpunkt erhaltene Säure wurde durch Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt, wobei sich ergab, dass ihr in reichlicher Menge eine feste, schön krystallisierende Säure beigemischt war, diese wurde nach starkem Abkühlen abgesaugt, die flüssige Säure nochmals destillirt und dann in das Baryumsalz übergeführt. Beim Umkrystallisiren dieses Salzes zeigte es sich, dass bei der Reduction keine Propylidenessigsäure entstanden war; gummiartiges Baryumsalz wurde nicht erhalten.

Bei der Säure aus dem Keton von 92° Schmelzpunkt geschah die erste Reinigung durch Destillation mit Wasserdämpfen, dann wurde das Baryumsalz dargestellt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Auch hier wurde keine Propylidenessigsäure beobachtet.

Die aus den Baryumsalzen dargestellten Säuren kochten zwischen 194 und 195° (Quecksilberfaden fast ganz im Dampf).

Was die erwähnte feste Säure angeht, so ist dieselbe identisch mit der Säure, welche wir in kleinen Mengen bei der Reduction der Säure C_4Cl_5COOH aus bei 92° schmelzendem Keton erhielten; wir glauben ihr die Formel C_4H_5COOH zusprechen zu dürfen und haben jetzt soviel Material in Händen, um dieses entscheiden zu können.

**620. Georg W. A. Kahlbaum und C. G. von Wirkner:
Das Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen; Hr.
U. Dühring zur Antwort:
(Eingegangen am 3. Dezember.)**

In seiner Polemik gegen unsere Mittheilung vom 5. Juli d. J., die uns heute zugekommen ist, glaubt Hr. Dühring mit vielen Worten beweisen zu können, dass unsere Zahlen falsch seien, dagegen das von ihm aufgestellte Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen allgemeine Gültigkeit habe.

Wir wollen ihm nicht mit Worten, sondern mit Zahlen antworten. Wir haben die Behauptung aufgestellt, dass seinem Gesetze eine Allgemeingültigkeit nicht zukomme, dass die Formel dagegen in einzelnen Fällen zur Interpolation sich empfehlen dürfte, und als solche Interpolationsformel haben wir das Dühring'sche Gesetz thatsächlich zur Berechnung der Siedekurven der fetten Säuren benutzt.

Wie wir schon auf Seite 1899 dieser Zeitschrift sagten, lässt sich das Dühring'sche Gesetz einfach folgendermaassen aussprechen: »Die gleichen Druckabnahmen entsprechenden Siedetemperaturabnahmen verhalten sich proportional«.