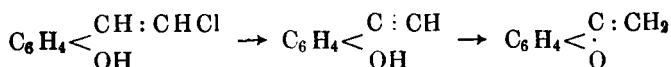


$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{CH}$ zukommt und dass dieses also einen Fünfring enthält¹⁾. Dies um so mehr, als es mir gelang, auf ganz ähnliche

Weise die entsprechende Schwefelverbindung, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{CH}$, das

Benzothiophen oder Thionaphten²⁾ zu erhalten (welche Versuche ich schon damals angekündigt habe), dem sicher die angegebene Constitution zukommt, da es sich zum Naphtalin ganz so wie Thiophen zum Benzol verhält. Ueber diese Arbeiten werde ich später berichten. Durch diese Thatsachen ist, nach meiner Meinung, die zweite Möglichkeit des Reactionsverlaufes:



sehr unwahrscheinlich gemacht worden.

341. Th. Zincke: Ueber eine Säure $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$ aus Hexachlorketo-*R*-penten.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die Säure $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{COOH}$ aus dem Keton $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$ vom Schmelzpunkt 92° entsteht, wie Küster und ich schon vor längerer Zeit beobachtet haben³⁾, neben der Aethylidenpropionsäure, $\text{CH}_3\text{.CH:CH.CH}_2\text{.COOH}$, eine schön krystallisirende, ebenfalls ungesättigte Säure. Die erhaltene Menge war aber sehr gering, sie reichte nur für einige Analysen aus, welche die Formel $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$ wahrscheinlich machten.

Bei der vor Kurzem wiederholten Darstellung⁴⁾ der Aethylidenpropionsäure aus dem Keton $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$ vom Schmelzpunkt 31° bin ich nun dieser Säure wieder begegnet und kann sie jetzt soweit charakterisiren, dass ihre Wiedererkennung keine Schwierigkeiten bieten wird.

¹⁾ Ganz ähnlich wie Lipp (Diese Berichte 17, 3000) das mit dem Indol gezeigt hat.

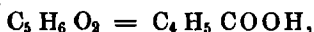
²⁾ Diesen Körper hat dann später auch Gattermann (diese Berichte 26, 2808), angeregt durch meine Cumaron-Synthese, wie er selbst angiebt, dargestellt, ohne dass er die von mir schon erhaltenen Resultate über Thionaphten kannte. Durch Briefwechsel haben wir uns über die Bearbeitung dieses Gebietes vereinigt.

³⁾ Diese Berichte 26, 2110.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 3366.

Die Reinigung der Säure wurde in der Weise ausgeführt, dass die rohe Aethylidenpropionsäure, wie sie durch Ausschütteln der angesäuerten Natronlösung mit Aether erhalten wird, der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen wurde. Die zuletzt übergehenden Antheile erstarrten in der Vorlage, sie wurden gesammelt, abgepresst und einige Mal aus Aether-Benzin umkrystallisirt.

Die Säure entspricht thatsächlich der Formel



sie könnte also aus der Säure C_4Cl_5COOH durch einfachen Ersatz der Chloratome durch Wasserstoffatome entstanden sein. Ob das der Fall ist, hat sich bis jetzt mit Sicherheit nicht entscheiden lassen, ebensowenig wie die Beziehungen zu der Aethylidenpropionsäure. Möglicherweise ist die Säure $C_5H_6O_2$ ein Zwischenproduct und liefert bei weiterer Einwirkung von Natriumamalgam Aethylidenpropionsäure; ein dahin gehender Versuch ist angestellt worden, hat aber, da nur 0.5 g Säure angewendet werden konnte, kein ganz sicheres Resultat ergeben.

Mit Brom in Chloroformlösung zusammengebracht, nimmt die Säure merkwürdigerweise nur 1 Molekül Brom auf, während sie beim Lösen in rauchender Bromwasserstoffsäure 2 Moleküle Bromwasserstoff addirt. Die auf letztere Weise entstehende Dibromvaleriansäure, $C_4H_7Br_2COOH$, scheint aber verschieden zu sein von den Bromadditionsproducten der ungesättigten Säuren $C_5H_8O_2$, welche Fittig¹⁾ beschrieben hat; sie schmilzt bei 51—52° und zeichnet sich durch Krystallisationsfähigkeit aus, selbst aus kleinen Mengen lassen sich noch grosse Krystalle erhalten.

Hiernach zu urtheilen, kann die Säure $C_5H_6O_2$ keine dreifache Bindung enthalten, da sonst bei der Addition von 2 Molekülen Bromwasserstoff eine der drei bekannten normalen Dibromvaleriansäuren hätte entstehen müssen, vorausgesetzt, dass sich die Addition von Bromwasserstoff in symmetrischer Weise vollzieht.

Man muss also wohl die Annahme machen, dass die Säure zwei Doppelbindungen enthält, welche aber so vertheilt sind, dass eine Addition von 2 Molekülen Brom ausgeschlossen ist, was bei doppelten Bindungen, welche benachbart liegen, der Fall sein könnte.

Die Stellung der doppelten Bindungen dürfte sich wohl durch Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat ermitteln lassen, doch hat hierzu leider das Material nicht gereicht. Versuche, die Säure auf anderem Wege, von den Dibromvaleriansäuren ausgehend, zu erhalten, haben bis jetzt kein sicheres Resultat ergeben.

¹⁾ Ann. d. Chem. 283, 100.

Butincarbonensäure oder Pentinsäure, C_4H_5COOH .

Krystallisirt aus Aether oder aus einem Gemisch von Aether und Benzin in grossen, glänzenden, farblosen Krystallen, welche dem monosymmetrischen System angehören und meist tafelförmig nach der Symmetrieebene ausgebildet sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 102 bis 103°.

In Wasser löst sich die Säure sehr leicht auf, ebenso in Alkohol und in Aether, in Benzin ist sie schwer löslich, aus der heissen Lösung scheiden sich beim Erkalten lange, flache Nadeln ab.

Die im Vacuum getrocknete Säure ergab bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $C_5H_5O_2$.

Procente: C 61.20, H 6.17.

Gef. » » 61.20, » 6.39.

Das Baryumsalz, $Ba(C_5H_5O_2)_2$, ist in Wasser sehr leicht löslich, Alkohol fällt es aus dieser Lösung in feinen, weissen Schüppchen.

Zur Analyse im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. für $Ba(C_5H_5O_2)_2$.

Procente: Ba 41.38, C 36.25, H 3.04.

Gef. » » 41.19, » 34.10, » 3.10.

Das Calciumsalz, $Ca(C_5H_5O_2)_2, H_2O$, krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in farblosen, fettglänzenden Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: Ca 15.83.

Gef. » » 15.71.

Einwirkung von Natriumamalgam. Da die Säure jedenfalls nur langsam Wasserstoff aufnimmt, so wurde sie in wässriger Lösung einige Tage mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam auf dem Wasserbade erwärmt, dann stark angesäuert und mit Wasserdampf destillirt. Das saure Destillat zeigte den Geruch der flüchtigen Fettsäuren resp. der Säuren $C_5H_5O_2$; mit Baryumcarbonat neutralisirt und eingedampft wurde ein Baryumsalz erhalten, welches sich ähnlich verhielt wie äthylidenpropionsaures Baryum, doch konnte der geringen Menge wegen die Identität nicht sicher nachgewiesen werden.

Einwirkung von Brom. Bildung von Dibrompentensäure, $C_5H_5Br_2O_2$. Die Säure wurde in trockenem Chloroform gelöst und nun so lange eine Lösung von Brom in Chloroform zugefügt, bis Braunfärbung eintrat und Brom im Ueberschuss vorhanden war. Beim Abdunsten des Chloroforms hinterblieb ein öliger Rückstand, der nach einiger Zeit krystallinisch wurde. Gut abgepresst, wurde er wiederholt aus leichtflüchtigem Petroleumäther umkrystallisirt.

So gereinigt bildet die Säure farblose, dicke Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 88 — 89° lag; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_5H_8Br_2O_2$.

Procente: Br 61.99.

Gef. » » 62.21.

Einwirkung von Bromwasserstoff. Dibromvaleriansäure, $C_5H_8Br_2O_2$.
Die Säure wurde in der Kälte mit etwa der 8—10fachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure zusammengebracht; es trat unter Erwärmung rasch Lösung ein, nach einiger Zeit begann Ausscheidung des Additionsproductes, dessen Menge durch Zusatz von etwas kaltem Wasser noch vermehrt werden konnte. Es wurde dann abfiltrirt, scharf ausgepresst und wiederholt aus leichtflüchtigem Petroleumäther umkrystallisirt.

Die Säure krystallisirt in grossen, glänzenden, farblosen Prismen, welche, nach ihren Auslöschungsrichtungen zu urtheilen, dem rhombischen System angehören dürften. Der Schmelzpunkt liegt bei $51 - 52^\circ$. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in Petroleumäther, leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_5H_8Br_2O_2$.

Procente: Br 61.51.

Gef. » » 61.71.

342. George F. Jaubert: Ueber Nitro- und Amidoderivate des Paraditolylamins.

(Eingeg. am 17. Juli.)

Ein Orthonitroderivat des Paraditolylamins ist vor einigen Jahren von Lellmann¹⁾ durch Nitriren des Benzoylparaditolylamins in essigsaurer Lösung und darauffolgende Verseifung des entstandenen Benzoyl-*o*-nitro-*p*-ditolylamins dargestellt worden. — Durch Reduction erhielt Lellmann das entsprechende Orthoamidoderivat²⁾. —

Gelegentlich einer Arbeit über Safraninfarbstoffe³⁾ stellte ich das Metanitro- bzw. Metamidoparaditolyamin dar. — Heute komme ich auf diese Verbindungen zurück und werde in dieser Mittheilung die genannten Substanzen etwas eingehender beschreiben.

Die Nitrirung des Paraditolylamins habe ich in essigsaurer und schwefelsaurer Lösung ausgeführt, wobei man verschiedene Resultate erhält.

Durch directes Nitriren des Paraditolylamins in schwefelsaurer Lösung entsteht, zwar in sehr schlechter Ausbeute und mit viel unverändertem Paraditolyamin gemischt, ein Metanitroparaditolyamin.

¹⁾ Diese Berichte 15, 831,

²⁾ Lellmann, diese Berichte 15, 831.

³⁾ Diese Berichte 28, 270.