

wieder ab. Die weisse Verbindung schmilzt bei 226°; in Ammoniak gelöst, giebt sie nach Fortkochen des Ammoniaküberschusses mit Silbernitrat und Baryumchlorid; gallertartige Fällungen. Zur Reinigung wird die Substanz in Ammoniak gelöst und durch Zusatz von Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction ausgefällt

0.1635 g Sbst.: 0.3910 g CO₂, 0.0970 g H₂O. — 0.1510 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 751.7 mm).

C₁₂H₁₅NO₃. Ber. C 65.16, H 6.79, N 6.33.

Gef. » 65.20, » 6.61, » 5.72.

Löst man die Base in wenig concentrirter Salzsäure und fügt Goldchlorid hinzu, so scheidet sich ein zunächst öliges Golddoppelsalz ab, das aber bei gutem Kühlen amorph erstarrt und dann bei 120—125° schmilzt.

0.1053 g Sbst.: 0.0326 g Au. — 0.1041 g Sbst.: 0.0325 g Au.

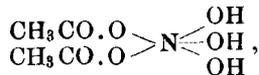
C₁₂H₁₅NO₃.HCl.AuCl₃ + 4H₂O. Ber. Au 31.11. Gef. Au 30.97, 31.22.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.

383. Amé Pictet und P. Genequand: Ueber Acetylchromsäure.

(Eingegangen am 22. Juni 1903.)

Vor einem Jahre¹⁾ haben wir gezeigt, dass sich Essigsäure und concentrirte Salpetersäure beim Zusammenmischen zu einer wohldefinierten Verbindung vereinigen, welche ein Additionsproduct von 2 Mol. der Ersteren mit 1 Mol. der Zweiten darstellt. Wir sahen in der Bildung dieses Körpers einen ähnlichen Vorgang wie in der Hydratation der Salpetersäure HNO₃ zu Orthosalpetersäure N(OH)₃, und betrachteten demgemäss die neue Verbindung als Diacetylorthosalpetersäure,



eine Auffassung, die übrigens mit ihrem ganzen, seitdem in manchen Richtungen untersuchten Verhalten vollkommen im Einklang steht.

Da die Salpetersäure in der vorliegenden Umwandlung den Charakter eines Säureanhydrids aufweist, schien es interessant, zu untersuchen, ob andere unorganische Anhydride dieselbe Reaction eingehen und auch mit organischen Säuren zu Additionsproducten zusammen treten können. Der Versuch hat gezeigt, dass dies in der That der Fall ist. Es ist bis jetzt gelungen, aus Phosphorsäureanhydrid,

¹⁾ Diese Berichte 35, 2526 [1902].

Metaphosphorsäure, Schwefelsäureanhydrid, Arsenrioxyd, Chromsäure und Borsäureanhydrid, Verbindungen mit den organischen Säuren zu erhalten. Der Eine von uns hat in Gemeinschaft mit einigen Mitarbeitern das Studium dieser Körper in Angriff genommen. Dasselbe ist aber zur Zeit nur für die Derivate der beiden letztgenannten Säuren — Chromsäure und Borsäure — zu einem gewissen Abschluss gelangt, und sollen die diesbezüglichen, erhaltenen Resultate in der vorliegenden, sowie in der nächstfolgenden Abhandlung kurz zusammengefasst werden.

Acetylchromsäure.

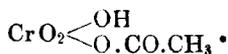
Die schwache Wärmeentwicklung und die Farbenänderung, die beim Lösen von Chromsäure in Eisessig zu beobachten sind, lassen schon vermuthen, dass es sich hier nicht um eine blosse Auflösung handelt, sondern dass eine Verbindung der beiden Substanzen eintritt. In der That erhält man beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade einen dunkelbraunen Firniss, welcher Chromsäure und Essigsäure enthält, und zwar in fester Bindung mit einander, da die Essigsäure durch Behandeln mit geeigneten Lösungsmitteln nicht entfernt werden kann. Auf diese Weise kann jedoch die entstandene Verbindung nicht rein dargestellt werden, weil sie bei der Temperatur des Wasserbades eine partielle Zersetzung erleidet. Zweckmässiger ist es, die essigsäure Lösung in der Kälte mit Benzol, Chloroform oder besser Tetrachlorkohlenstoff zu versetzen. Es fällt eine rothbraune, halbflüssige Masse aus, die man durch Decantiren von der überstehenden Flüssigkeit trennt, durch mehrmaliges Kochen mit Tetrachlorkohlenstoff von der anhaftenden Essigsäure befreit, und schliesslich im Vacuum trocknet. Sie wird dabei fest und verwandelt sich in eine dunkelbraune, völlig amorphe Masse. Alle unsere Versuche, dieselbe in den krystallinischen Zustand überzuführen, sind erfolglos geblieben.

Die Analyse des so gewonnenen Körpers zeigt, dass er die Elemente eines Moleküls Chromsäureanhydrid und eines Moleküls Essigsäure enthält.

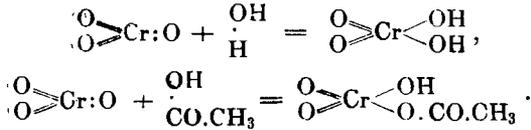
0.2891 g Sbst.: 0.1626 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.1126 g Sbst.: 0.0530 g Cr₂O₃.

C₂H₄O₅Cr. Ber. C 15.00, H 2.50, Cr 32.50.
Gef. » 15.34, » 2.61, » 32.22.

Nach Analogie mit der Acetylsalpetersäure betrachten wir den Körper als das gemischte Anhydrid der Chromsäure und der Essigsäure, oder als Monoacetylchromsäure,



Seine Entstehung ist offenbar auf eine einfache Addition zurückzuführen; in gleicher Weise, wie das Chromsäureanhydrid ein Molekül Wasser bindet, um die, zwar nicht isolirbare, zweibasische Chromsäure zu bilden, addirt es auch ein Molekül Essigsäure, um die entsprechende Acetylchromsäure zu liefern.



Eine Bestätigung dieser Ansicht haben wir durch die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung zu gewinnen gesucht. Dieselbe konnte aber nur in Eisessig ausgeführt werden, da die Acetylchromsäure sich in allen anderen, für kryoskopische Zwecke anwendbaren Lösungsmitteln als unlöslich erwies:

0.2890 g Subst.: 19.2 g Essigsäure; Erniedrigung 0.25°.
Gef. Mol.-Gew.: 233.

Dieses Resultat stimmt nicht mit dem für die Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_5\text{Cr}$ berechneten Molekulargewicht (ber. 160); es deutet vielmehr auf eine Verbindung von 1 Mol. Chromsäure mit 2 Mol. Essigsäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_7\text{Cr}$, hin (ber. 220). Wahrscheinlich addirt die Acetylchromsäure bei niedriger Temperatur ein zweites Molekül Essigsäure¹⁾. Man kann daher aus diesem Versuche keinen Rückschluss auf die Molekulargröße der ursprünglichen Verbindung ziehen.

Die Acetylchromsäure ist gegen Wärme sehr unbeständig. Wird sie in einem Reagensglas langsam erhitzt so zersetzt sie sich bei 140° plötzlich und verbrennt auf einmal unter Hinterlassung einer sehr voluminösen und stark aufgeblähten Masse von fein vertheiltem, grünem Chromoxyd. Die gleiche Erscheinung findet in einer Kohlensäureatmosphäre statt; es bleibt auch Chromoxyd zurück; da aber die in der Verbindung vorhandene Sauerstoffmenge nicht genügt, um den organischen Bestandtheil vollständig zu verbrennen, so bildet sich zugleich eine kleine Quantität sauer reagirender, brenzlich riechender Producte, welche überdestilliren.

In Aether, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff ist die Acetylchromsäure unlöslich, in Benzol und Chloroform sehr wenig löslich. Aceton und Essigäther dagegen lösen sie leicht zu einer dunkelbraunen, sauer reagirenden Flüssigkeit.

¹⁾ Einen ähnlichen Fall bietet die Diacetylsalpetersäure. Während die Molekulargewichtsbestimmung in Aethylenbromid oder Bromoform zu der richtigen Zahl 183 führt, erhielten wir in Eisessiglösung den Werth 238, welcher ebenfalls einer Verbindung von 1 Mol. Diacetylsalpetersäure mit 1 Mol. Essigsäure (ber. 243) entspricht.

Von kaltem Wasser wird sie auch leicht gelöst, aber unter gleichzeitiger Spaltung in ihre beiden Componenten. Die entstandene Lösung ist nicht dunkelbraun, wie die soeben erwähnten, sondern besitzt die viel hellere, gelbrothe Farbe der Chromsäurelösung. Sie giebt alle Reactionen der Chromsäure, enthält aber daneben auch freie Essigsäure. Letztere geht mit dem Wasser über, wenn man die Lösung destillirt, und wurde als solche charakterisirt.

Dieselbe Zersetzung erfährt auch die Acetylchromsäure beim Liegen an der feuchten Luft. Sie zieht rasch Wasser an und verflüssigt sich allmählich, indem sie den Geruch nach Essigsäure verbreitet.

Die oxydirenden Eigenschaften der Acetylchromsäure scheinen nicht so stark zu sein als die der Chromsäure selbst. In Methyl- und Aethyl-Alkohol löst sie sich ruhig auf, und erst nach einigem Stehen treten Erwärmung und Grünfärbung ein, unter Verbreitung des Aldehydgeruches. Wird trockne Acetylchromsäure mit einigen Tropfen Alkohol oder Aceton befeuchtet, so findet keine Entflammung statt wie mit der Chromsäure.

Essigsäureanhydrid löst Acetylchromsäure unter heftiger Reaction auf. Durch Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff fällt eine hellbraune Substanz aus, welche 25.98 pCt. Chrom enthält. [Ber. für $\text{CrO}_2(\text{O.CO.CH}_3)_2$: 25.78.] Diesen Körper werden wir näher untersuchen.

Durch Lösen von Chromsäure in Buttersäure haben wir eine der Acetylchromsäure ähnliche Verbindung erhalten. Dieselbe bildet ebenfalls ein dunkelbraunes, amorphes, hygroskopisches Pulver. Sie zeigte einen der Formel $\text{CrO}_2(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)$ entsprechenden Chromgehalt.

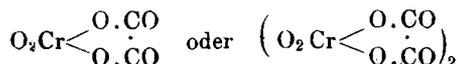
0.2164 g Sbst.: 0.0862 g Cr_2O_3 .

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5\text{Cr}$. Ber. 27.65. Gef. 27.25.

Aus Valeriansäure war es uns nicht möglich, ein reines Additionsproduct zu bekommen, da zu leicht Oxydation eintrat.

Ameisensäure wird von der Chromsäure heftig angegriffen und bildet mit demselben ebensowenig wie mit Salpetersäure ein gemischtes Anhydrid.

Vor Kurzem ist M. Prud'homme¹⁾, gelegentlich einer Untersuchung über die Oxydation des Indigos durch ein Gemisch von Chromsäure und Oxalsäure, zu der Annahme geführt worden, es fände in der wässrigen Lösung der beiden Säuren eine Verbindung derselben zu einem unbeständigen Körper



¹⁾ Bulletin de la Soc. chimique 29, 306 [1903]; siehe auch Chemiker-Zeitung 27, 485.

statt, welcher bei Gegenwart reducirender Substanzen sich unter Abgabe von Ozon zersetzt. Nach unseren Erfahrungen mit der Acetylchromsäure scheint es uns wenig wahrscheinlich, dass ein Anhydrid obiger Constitution in wässriger Lösung sich bilden kann, und sollte die Existenz eines Condensationsproductes der beiden Säuren sich bestätigen, so würde ihm wohl eine andere Formel zukommen müssen.

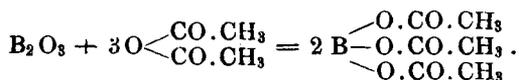
Genf, chemisch-pharmaceutisches Universitäts-Laboratorium.

384. Amé Pictet und Antonine Geleznoff: Ueber gemischte Anhydride der Borsäure mit organischen Säuren.

(Eingegangen am 22. Juni 1903.)

Borsäureanhydrid löst sich in Eisessig, auch nach längerem Kochen nicht, wohl aber in Essigsäureanhydrid. Schützenberger ¹⁾ hat diese Thatsache bereits vor 40 Jahren beobachtet, das entstandene Product aber weder in reinem Zustande isolirt, noch analysirt. Bei Wiederholung des Versuches sind wir zu folgenden Resultaten gelangt.

Wird gepulvertes Borsäureanhydrid mit etwas mehr als 3 Mol. Essigsäureanhydrid 4—5 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, so löst es sich langsam aber vollständig darin. Beim Erkalten erstarrt der ganze Kolbeninhalt zu einer festen, weissen Masse. Dieselbe wird durch Lösen in Eisessig und Fällen mit trockenem Aether gereinigt. Man erhält auf diese Weise schöne, breite, sehr hygroscopische Nadeln, die bei 121° schmelzen. Dieser Körper stellt, wie weiter unten gezeigt werden wird, das neutrale Essigsäure-Borsäureanhydrid dar, und verdankt seine Entstehung einem einfachen Additionsvorgang:



Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wie wir gefunden haben, wenn man anstatt Borsäureanhydrid Borsäure mit Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid behandelt.

Von diesen verschiedenen Entstehungsweisen eignet sich am bequemsten die Letztere zur Darstellung des Körpers. 1 Theil (1 Mol.) Borsäure und 5 Theile (3 Mol.) Essigsäureanhydrid werden auf dem Wasserbade langsam erwärmt. So bald die Temperatur 60° erreicht

¹⁾ Compt. rend. 52. 538 [1861].