

Wird das Sulfat des reinsten Erbiums bedeutend über 575° erhitzt, so tritt allmählich das basische Sulfat $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ auf, aber erst bei 845° erfolgt dieser Vorgang für analytische Zwecke hinreichend schnell¹⁾.

0.8830 g Sulfat blieben bei 575° während 34 Stunden konstant, wogen nach 18-stündigem Erhitzen auf 650° = 0.8816 g, nach 6-stündigem Erhitzen auf 750° = 0.8796 g, wurden bei 845° konstant = 0.6566 g, nahmen bei 950° wieder ab und wurden bei 1055° mit 0.5432 g als Oxyd konstant.

Der bei 845° beobachtete Haltepunkt entspricht dem basischen Sulfat $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ mit 17.24% SO_3 berechnet, 17.27% SO_3 gefunden. Zu demselben Resultat führte der Versuch mit dem völlig reinen Erbiumsulfat 2 der vorausgehenden Atomgewichtsbestimmung.

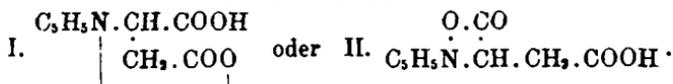
425. O. Lutz: Über eine eigenartige Reaktion der Maleinsäure.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Die Rolle des Pyridins und Chinolins als Mittel, welche Halogenwasserstoff leicht abspalten, ist allbekannt. Hierbei entstehen meistens Körper ungesättigten Charakters, indem Halogen und Wasserstoff von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen abgetrennt werden. In anderen Fällen wird das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe entnommen, und es tritt gleichzeitig Substitution durch die erwähnten Basen ein, indem Körper von Betaincharakter entstehen, wie z. B. bei der Einwirkung von Pyridin auf Monochloressigsäure²⁾.

Vor einiger Zeit³⁾ zeigte ich, daß auch zweibasische, halogensubstituierte Säuren, wie z. B. die Halogenbernsteinsäuren, bei der Einwirkung von Pyridin Produkte von betainartigem Charakter bilden. So liefern Brom- oder Chlorbernsteinsäure und Pyridin in wäßriger oder alkoholischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur Verbindungen, denen ich nach ihrem Verhalten eine der nachfolgenden beiden Strukturformeln zuschreiben mußte:



¹⁾ cf. Brill, Zeitschr. f. anorg. Chem. **47**, 467.

²⁾ Vongerichten, diese Berichte **15**, 1251 [1882].

³⁾ Chem. Zentralbl. **1900**, II, 1011; Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **41**, 1579 [1909].

Welche von den beiden Formeln den Vorzug verdient, konnte bisher nicht entschieden werden. Ich nannte diese Verbindungen Pyridinamino-bernsteinsäuren¹⁾. Sie drehen die Ebene des polarisierten Lichts, wenn von optisch-aktivem Material ausgegangen wird, bilden anscheinend nur einwertige Salze mit Basen und halten das Pyridin ziemlich fest; man kann sie ohne merkliche Zersetzung aus verdünnter Salzsäure und Alkohol umkrystallisieren.

Aus *l*-Brombernsteinsäure könnte derart eine in salzsaurer und alkalischer Lösung rechtsdrehende, aus *d*-Chlorbernsteinsäure unter gleichen Verhältnissen eine linksdrehende, aus *dl*-Brombernsteinsäure eine inaktive Verbindung dargestellt werden. Die folgende Tabelle gibt einige physikalische Konstanten dieser drei optisch-isomeren Säuren:

Tabelle 1.

	Schmp. (zers.) o	D_4^{18}	Löslichkeit in 100 Tln. Wasser bei 18°	$[\alpha]_D$ in ver- dünnter Salz- säure; $c = 5$
<i>dl</i> -Säure	190—191	1.435	1.67	+ 10.6°
<i>l</i> -Säure	190—191	1.435	1.64	+ 10.5°
<i>dl</i> -Säure	191—192	1.435	1.68	—

In der Tabelle 1 bedeutet D_4^{18} das spezifische Gewicht; die Wägungen sind auf den luftleeren Raum reduziert worden. $[\alpha]_D$ ist das spezifische Drehungsvermögen bei Natriumlicht: 1 g Säure wurde in Wasser unter Zusatz von 5 ccm 2-*n*. Salzsäure gelöst; die Lösung wurde zu 20 ccm aufgefüllt. Aus gleichen Mengen Rechts- und Linksäure konnte ebenfalls die *dl*-Säure gewonnen werden. Diese Tatsache ist für die späteren Überlegungen von Wert.

Dubreuil²⁾ führte die gleiche Einwirkung von Pyridin auf *dl*-Brombernsteinsäure unter anderen Temperatur- und Konzentrationsverhältnissen aus und meinte, zu wesentlich anderen Resultaten gelangt zu sein. Er erhielt sowohl in hochkonzentrierter, wäßriger, als auch alkoholischer, auf 30° erwärmter Lösung der *dl*-Brombernsteinsäure mit Pyridin eine Verbindung, welche er für saures fumarsaures Pyridin, $\text{COOH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, hielt.

Bei der Wiederholung dieser Versuche von Dubreuil unter genauer Einhaltung seiner Versuchsbedingungen fand ich, daß sowohl in alkoholischer als in wäßriger Lösung das gleiche Produkt entsteht,

¹⁾ Weiterhin soll die zutreffendere Bezeichnung Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure gebraucht werden.

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 31, 908 [1904].

dieses aber vollkommen identisch mit der von mir dargestellten racemischen Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure ist:

a) Die in wäßriger Lösung nach Dubreuil dargestellte Säure hat den Schmp. 191—192°; 100 Teile Wasser lösen bei 18° 1.68 Teile Säure.

b) Die in alkoholischer Lösung nach Dubreuil erhaltene Säure schmilzt bei 192°; 100 Teile Wasser lösen bei 18° 1.68 Teile Säure.

Außerdem ergab das chemische Verhalten und die unten angeführte mikroskopische Untersuchung die völlige Übereinstimmung dieser beiden Produkte mit den Anhydro-pyridinium-bernsteinsäuren. Die Meinung von Dubreuil, daß in seinem Fall saures fumarsaures Pyridin entsteht, ist somit hinfällig, oder man müßte die nicht wahrscheinliche Annahme machen, daß die fumarsauren Salze unter Umständen optische Aktivität zeigen können. Läßt man hingegen die Theorie von van 't Hoff und Le Bel gelten, so muß die Verbindung ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, denn man bekommt, wie bereits erwähnt, optisch-aktive Produkte, wenn man von aktiven Halogenbernsteinsäuren ausgeht. Die racemische Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure kann erstens unter genau denselben Bedingungen entstehen, wie die aktiven Isomeren, und zweitens auch aus gleichen Teilen der aktiven Komponenten; folglich kommt auch ihr die gleiche Struktur mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom zu.

Bildung der Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure aus Maleinsäure. Versuche mit Maleinsäure und Pyridin ergaben die überraschende Tatsache, daß auch aus diesen Produkten ebenfalls die Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure in fast quantitativer Ausbeute entstehen kann.

I. Versuchsreihe. Es wurde saures maleinsaures Pyridin dargestellt, indem man molekulare Mengen der Komponenten in alkoholischer oder ätherischer Lösung zusammengab. Hierbei resultierten stets krystallinische Substanzen vom Schmp. 105°. Wurde das geschmolzene Salz etwa 15—20 Minuten bei dieser Temperatur erhalten, so erstarrte es zu einer hochschmelzenden Masse. Diese ist fast reine *dl*-Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure. Man löst zur Reinigung in wenig heißem Wasser, gibt Alkohol hinzu und läßt erkalten, oder man löst in kalter, sehr verdünnter Salzsäure und fügt Alkohol hinzu.

II. Versuchsreihe. Das gleiche Produkt erhält man auch ohne Verwendung höherer Temperatur und ohne vorherige Reindarstellung des sauren maleinsauren Pyridins, indem man die Komponenten in wäßriger, methylalkoholischer oder wäßrig-äthylalkoholischer Lösung mit einander vermengt und einige Wochen bei Zimmertemperatur stehen läßt. Hierbei ändert sich das Resultat in qualitativer Hinsicht nicht,

ob man nun Maleinsäure und Pyridin im Verhältnis von 1:1, 1:2 oder 1:3 nimmt. Die meisten Produkte wurden analysiert, und im Folgenden seien einige Resultate mitgeteilt.

1. 5 g Maleinsäure und 3.5 g Pyridin werden in 50 ccm Wasser gelöst; nach einiger Zeit gibt man Äthylalkohol hinzu. Die schönen, großen Krystalle ergaben:

0.1800 g Sbst.: 0.2637 g CO₂, 0.0544 g H₂O. — 0.1759 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 765 mm).

C₇H₉O₄N. Ber. C 55.38, H 4.61, N 7.18.

Gef. » 55.34, » 4.65, » 7.62.

2. 5 g Maleinsäure und 10.5 g Pyridin werden in Methylalkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur einige Wochen stehen gelassen. Die resultierenden Krystalle löst man zur Reinigung in verdünnter Salzsäure und gibt Äthylalkohol hinzu.

0.1716 g Sbst.: 11.4 ccm N (19°, 759 mm).

C₇H₉O₄N. Ber. N 7.18. Gef. N 7.65.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Löslichkeitsversuche von fünf Proben verschiedener Provenienz aufgeführt.

Tabelle 2.

	Schmp. °	100 Teile Wasser lösen bei 18°
1. Darstellung nach Dubreuil aus <i>dl</i> -Brombernsteinsäure und Pyridin	192	1.68 Teile
2. Darstellung aus Maleinsäure und Pyridin (1:3) in Methylalkohol	191—192	1.65 »
3. Darstellung durch Erhitzen von saurem maleinsaurem Pyridin	190—192	1.64 »
4. Darstellung aus <i>dl</i> -Brombernsteinsäure und Pyridin in der Kälte	191—192	1.65 »
5. Darstellung aus Maleinsäure und Pyridin (1:1) in wäßrig-alkoholischer Lösung	189—191	1.63 »

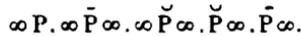
Der Schmelz- oder richtiger Zersetzungspunkt variiert ziemlich bedeutend, je nach der Art des Erhitzens. Die Bestimmung der Löslichkeit wurde in langen Probierröhrchen, welche nebeneinander geschaltet waren und im Thermostaten standen, ausgeführt. Gemischt wurde durch 5-stündiges Hindurchleiten von reiner Luft.

Die Identität aller oben aufgeführten Verbindungen wurde auch durch die mikroskopische Untersuchung, welche auf meine Veranlassung von Hrn. Staatsrat Prof. Dr. Doß in liebenswürdiger Weise vorgenommen worden ist, dargetan. Zur Prüfung gelangten 5 Proben von verschiedener Darstellungsweise. Nr. 1—4 fallen mit den Sub-

stanzen Nr. 1—4 der Tabelle 2 zusammen. Nr. 5 war eine optisch-aktive Säure, aus *l*-Brombernsteinsäure und Pyridin dargestellt (vergl. Tabelle 1).

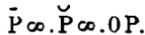
1. Säure nach Dubreuil dargestellt: Kryställchen im Habitus identisch mit 2. Doppeltbrechend, gerade Auslöschung. Interferenzfigur nicht sichtbar gewesen. Komb. scheinbar dieselbe wie bei 2.

2. Verbindung aus Maleinsäure und Pyridin in Holzgeist: Kryställchen säulenförmig, mit gerader Auslöschung. Optisch zweiachsig Interferenzfigur, also rhombisch. Komb. (unter dem Mikroskop festgestellt):



Auch in kreuzförmigen Zwillingen.

3. Durch Erhitzen von maleinsaurem Pyridin erhalten: Kryställchen wie bei 2. Außerdem aber solche von pyramidalem Habitus mit Basis, was im rhombischen System (bei Annahme, daß 3 mit 2 identisch) entsprechen würde:



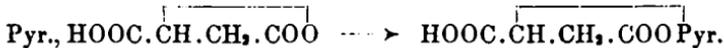
4. Aus *dl*-Brombernsteinsäure und Pyridin in der Kälte: Kryställchen säulenförmig, Oberfläche verwittert. Doppeltbrechend; gerade Auslöschung. Also identisch mit 2. (Interferenzfigur nicht festgestellt.)

5. Aus *l*-Brombernsteinsäure und Pyridin in der Kälte: Kurze Säulen, übergehend in Kryställchen von pyramidalem Habitus. Gerade Auslöschung und Doppelbrechung, wie bei dem vorhergehenden Produkt. Nachgewiesen Interferenzfigur des rhombischen Systems, also identisch mit 2 und 3.

Die Erklärung dieser Reaktion stößt auf Schwierigkeiten, wenn man die gewöhnliche Formel der Maleinsäure verwendet. Nimmt man aber an, daß diese Säure auch in der tautomeren Form einer β -Lactonsäure:



reagieren kann, so wird die Entstehung der Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure durch Zwischenlagerung des Pyridinkerns leicht verständlich:



Eine Bestätigung dieser Ansicht kann man darin sehen, daß bei der Einwirkung von Pyridin auf Maleinsäure in alkoholischer oder ätherischer Lösung zunächst stets ein Mono-Pyridinsalz der Maleinsäure ausfällt, unabhängig von der angewandten Pyridinmenge. Es ist also nur eine Carboxylgruppe zur Bindung der Base frei. Bei 105° schmilzt das Salz und geht glatt in die racemische Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure über.

Von anderen ungesättigten Säuren reagiert die Itaconsäure in ähnlicher Weise, nicht aber die Citraconsäure. Untersuchungen über die Einwirkung von Homologen des Pyridins, von Chinolin und ähnlichen Basen auf Maleinsäure sind in Angriff genommen worden.

Riga, Synthetisches Laboratorium des Polytechnikums.

426. C. Willgerodt und Mathias Böllert:
Über Abkömmlinge des *as-m*-Dichlor-jodbenzols mit mehrwertigem Jod.

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

*I. Darstellung des *as-m*-Dichlor-jodbenzols, $C_6H_3Cl_2J$.*

Um das *as-m*-Dichlorjodbenzol zu erhalten, gingen wir vom Acetanilid aus. Die Chlorierung dieser Verbindung führten wir zuerst nach der Vorschrift von Beilstein-Kurbatow¹⁾ und dann weiter nach den Angaben von Witt²⁾ aus. Beide Methoden lieferten indessen keine befriedigenden Ausbeuten. Aus diesem Grunde versuchten wir das Acetanilid mit Salzsäure und Kaliumchlorat zu chlorieren, wie Witt²⁾ das *p*-Nitranilin in das Dichlor-*p*-nitranilin übergeführt hat.

Zu einer Lösung von 100 g Acetanilid in 5000 g konzentrierter Salzsäure wurde unter Umrühren mit einer Turbine eine Lösung von 70 g Kaliumchlorat in 1200 g Wasser allmählich zugetropft. Die stark gekühlte Lösung färbt sich zunächst braun; aber schon nach kurzer Zeit fällt aus ihr ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der nach mehrstündigem Stehen abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Außer Dichlor-acetanilid bilden sich bei dieser Chlorierung auch geringe Mengen Trichlor-acetanilid. Nach dem Verseifen beider durch Kochen mit Salzsäure geht das salzsaure Dichloranilin in Lösung, während sich das Trichloranilin als solches abscheidet; durch ein Asbestfilter wird es abfiltriert. Das dabei gewonnene salzsaure Filtrat wird mit Ammoniak übersättigt, das ausfallende weiße *as-m*-Dichlor-anilin abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es schmilzt bei 63° und siedet bei 245°, wie in der Literatur angegeben wird.

$C_6H_3NCl_2$. Ber. N 8.64. Gef. N 8.63.

¹⁾ Ann. d. Chem. 182, 95.

²⁾ Diese Berichte 7, 1602 [1874].

³⁾ Diese Berichte 8, 143 [1875].