

der beiden von der Pyrogallussäure sich ableitenden Monocarbonsäuren nicht mehr zweifelhaft sein.

Im Begriffe, diese Arbeit zum Druck einzuschicken, ersehen wir aus dem letzten Heft dieser Berichte, dass Hr. von Pechmann auf einem dem von uns eingeschlagenen, gerade entgegengesetzten Wege hinsichtlich der Constitution des Daphnetins zu ganz demselben Resultate gelangt ist.

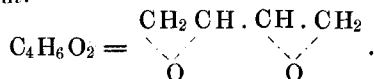
Während wir durch systematischen Abbau des aus der Pflanze dargestellten Glykosids zuletzt zu dem Triäthyläther der Pyrogallussäure gekommen sind, ist es ihm gelungen, mittelst seiner schönen Methode zur Darstellung von Cumarinen das Daphnetin synthetisch aus Pyrogallol und Aepfelsäure darzustellen. Wir tragen kein Bedenken, unsere Arbeit in unveränderter Form zu veröffentlichen, da beide Untersuchungen unabhängig von einander und, wie wir glauben, gleichzeitig durchgeführt, sich in wünschenswerthe Weise ergänzen.

274. S. Przybytek: Ueber das zweite Anhydrid des Erythrits, $C_4H_6O_2$.

(Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die bekannten Oxyde der Reihe $C_nH_{2n}O$ können als Anhydride der zweiwerthigen Alkohole — der Glycole betrachtet werden. Den Alkoholen von höherer Werthigkeit, die zugleich eine gerade Anzahl von Hydroxylgruppen enthalten, dem Erythrite, Mannite u. a., müssen nun Oxyde entsprechen, die zwei, drei und mehr Atome des Anhydridsauerstoffs enthalten werden. Solche Oxyde waren aber bis jetzt noch nicht dargestellt worden, jedoch erschien mir die Erforschung derselben sehr wünschenswerth und daher unternahm ich es, das einfachste dieser, wenn man sich so ausdrücken darf, mehrwerthigen Oxyde, nämlich das dem Erythrit entsprechende Dioxyd darzustellen.

Es ist mir auch in der That gelungen, durch Einwirken von Aetzkali auf Erythritdichlorhydrin, $C_4H_8Cl_2O_2$, das Dioxyd zu erhalten, das dem vollständigen Anhydride (oder dem einfachen Aether) des Erythrits entspricht:



Das Erythritdichlorhydrin, $C_4H_8Cl_2O_2$ (wahrscheinlich $CH_2ClCH(OH)CH(OH)CH_2Cl$), das mir als Ausgangsmaterial diente, bereitete ich nach der Methode von De Luynes (Ann. chim.

phys. (4 s.) 2, 385) durch Einwirken von starker Salzsäure (43 pCt.) auf Erythrit unter Erwärmen bei 100° . Zur Ausscheidung des Dichlorhydrins aus dem dabei entstehenden Produkte erwies sich nach zahlreichen Versuchen folgendes Verfahren am geeignetsten. Das Reaktionsprodukt wird um Verluste an Dichlorhydrin zu vermeiden, das sich zugleich mit den Wasserdämpfen verflüchtigen könnte, auf dem Wasserbade unter schwachem Erwärmen auf 40° so lange eingengt, bis eine reichliche Ausscheidung von Krystallen erfolgt. Letztere werden durch Abfiltriren von der Flüssigkeit getrennt und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle zur Entfernung beigemengter brauner Substanzen umkrystallisirt. Aus der von den Krystallen abfiltrirten, syrupartigen Flüssigkeit können noch bedeutende Mengen des Dichlorhydrins erhalten werden, wenn dieselbe mit Salzsäure 3—4 Tage lang bis auf 100° erwärmt wird. Nach zweimaliger Verarbeitung der Rückstände erreicht die Ausbeute an Dichlorhydrin 85 pCt. der theoretischen Menge. Das auf diese Weise erhaltene Dichlorhydrin bildet farblose, derbe Krystalle, die bei $125-125.5^{\circ}$ schmelzen (diese Berichte XIV, 2072).

Das Dioxyd, $C_4H_6O_2$, entsteht, wie gesagt, beim Einwirken von Aetzkali auf das Dichlorhydrin. Da nun das Dichlorhydrin in Wasser schwer löslich ist und da ausserdem vorausgesetzt werden musste, dass das entstehende Oxyd sich mit dem Wasser vereinigen könnte, so wurde zur Ausführung der Reaktion eine Lösung des Dichlorhydrins in reinem, trockenem Aether angewandt, zu welcher dann das trockne, gepulverte Aetzkali zugesetzt wurde. Die Reaktion beginnt sofort schon bei Zimmertemperatur, was am schwachen Aufkochen des Aethers und Ausscheiden von Chlorkaliumkrystallen sowohl am Boden, als auch an den Wänden des Gefässes zu erkennen ist. Man fährt mit dem Zusetzen von Aetzkali so lange fort, bis dasselbe noch ein Aufkochen des Aethers hervorruft. Die vom Niederschlage abgegossene, vollkommen farblose Flüssigkeit wird auf einem Wasserbade, das auf $50-60^{\circ}$ erwärmt wird, so lange abdestillirt, bis überhaupt noch etwas übergeht. Der Destillationsrückstand ist dann eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, bestehend, wie sich herausstellte, aus dem neuen Oxyd und Aether. Aus diesem Gemische lässt sich durch Fraktioniren das reine Oxyd mit dem constanten Siedepunkte 138° leicht isoliren. Die Ausbeute ist sehr befriedigend: aus 20 g des Dichlorhydrins wurden 69 g des Oxyds erhalten, was 64.2 pCt. der theoretischen Menge (10.8 g) ausmacht; bei einem anderen Versuche ergaben 36 g des Dichlorhydrins 14.5 g des Oxydes, d. h. 74.7 pCt. der berechneten Menge. Das Oxyd selbst erscheint als eine farblose, bewegliche Flüssigkeit mit einem angenehmen, besonderen Geruche. (In grösserer Menge eingeathmet, bewirken übrigens die Dämpfe derselben eine Reizung der Nasenschleimhäute, ähnlich derjenigen, die

durch die Dämpfe des Oxymethylens erzeugt wird.) Der Geschmack des Oxydes ist brennend; das specifische Gewicht beträgt bei 0°: 1.1323 und bei 18°: 1.1132, woraus sich der Ausdehnungscoefficient für 1° zwischen 0° und 18° = 0.00095 ergibt. Die Siedetemperatur des Oxydes ist constant 138° bei 767 mm. Ausserdem zeichnet es sich durch seine besonders leichte Flüchtigkeit aus; es verflüchtigt sich nämlich schon mit den Dämpfen des Aethers. Das Vorhandensein des Oxydes in den Aetherdestillaten konnte immer leicht nachgewiesen werden, sowohl durch Behandeln des Destillats mit Wasser unter Erwärmung, als auch durch Stehenlassen eines solchen Gemenges mehrere Tage lang bei Zimmertemperatur. In beiden Fällen konnte in dem Wasserauszuge Erythrit, d. h. das Produkt der Vereinigung des Oxyds mit Wasser, nachgewiesen werden. Die mittelst Kupferoxyd ausgeführten Verbrennungsanalysen des Oxyds ergaben folgende Resultate:

1) 0.3085 g der Substanz gaben 0.6280 g Kohlensäure und 0.1886 g Wasser.

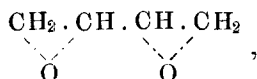
2) 0.2245 g der Substanz gaben 0.4590 g Kohlensäure und 0.1386 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_4H_6O_2$
Kohlenstoff	55.53	55.75	55.81 pCt.
Wasserstoff	6.79	6.85	6.97 »

Die Bestimmung der Dampfdichte nach V. Meyer in Anilindämpfen ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_4H_6O_2$
Dichte im Verhältniss zu Luft	3.12	3.20	2.91

Durch die Erforschung der chemischen Natur der Substanz wurde sodann festgestellt, dass dieselbe vollkommen durch die Formel:



die also besagt, dass hier das Anhydrid eines vierwerthigen Alkohols vorliegt, ausgedrückt wird. In der That besitzt diese Substanz die für die Dioxyde charakteristische Fähigkeit, sich mit anderen Molekülen zu verbinden: z. B. mit Wasser, Säuren, Ammoniak und substituirten Ammoniaken, wobei sie als Dioxyd immer zwei Moleküle Wasser, zwei Moleküle einbasischer Säuren (z. B. HCl , HC_2O), zwei Moleküle Anilin u. s. w. bindet. Mit Wasser vermischt sich das Oxyd in allen Verhältnissen und verbindet sich mit demselben schon bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch ziemlich langsam, worin wohl auch der Grund zu suchen sein wird, dass beim Vermischen dieser beiden Flüssigkeiten keine bemerkbare Temperaturerhöhung vor sich geht.

Die von Eltekow¹⁾ beobachtete Regelmässigkeit in dem Verhalten der Oxyde der Reihe $C_nH_{2n}O$ liess übrigens schon voraussetzen, dass die Vereinigung des Dioxyds, $C_4H_6O_2$, das doch als ein primärsekundäres Oxyd zu betrachten ist, mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht besonders energisch vor sich gehen würde. Schnell jedoch erfolgt die Vereinigung bei 100°. Das Reaktionsprodukt aus der Vereinigung des Dioxyds mit Wasser ist der Erythrit, $CH_2.OH.CH.OH.CH.OH.CH_2.OH$, der nach der Form seiner Krystalle, dem Schmelzpunkte (120°), der neutralen Reaktion, dem süssen Geschmacke und nach seiner Unlöslichkeit in Aether erkannt wurde. Die Vereinigung des Dioxyds, $C_4H_6O_2$, mit Wasser erfolgt also unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser durch ein Molekül $C_4H_6O_2$.

Gasförmige Chlorwasserstoffsäure vereinigt sich mit dem Dioxyde sehr leicht, und zwar unter bedentender Wärmeausscheidung und Bildung eines in Aether löslichen, krystallinischen Produktes vom Schmelzpunkte 125°. Eine Chlorbestimmung in demselben nach der Methode von Carius ergab bei Anwendung von 0.2522 g Substanz 0.4379 g Chlorsilber, was 44.80 pCt. Chlor ausmacht. Die Verbindung von der Zusammensetzung $C_4H_8Cl_2O_2$ erfordert 44.65 pCt. Chlor. Das zweiwerthige Oxyd, $C_4H_6O_2$, verbindet sich also mit 2 Molekülen Chlorwasserstoff zu dem Erythritdichlorhydrin (wahrscheinlich $CH_2Cl.CHOH.CH.OH.CH_2Cl$), aus welchem es ursprünglich erhalten worden war.

Mit wasserfreier Blausäure vereinigt sich das Oxyd unter Bildung des Nitrils der Dioxyadipinsäure, $C_4H_6(OH)_2(CN)_2$, doch geht diese Reaktion nicht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, sondern erfordert eine Erwärmung bis auf 50—55° ungefähr. (Analog erfolgt ja die Bindung der Elemente des Cyanwasserstoffs auch an das Aethylenoxyd, Aldehyd, Aceton). Beim Erwärmen eines Gemisches von zwei Molekülen Blausäure mit einem Moleküle des Oxydes bis auf 50—55° während 4—5 Stunden, geht eine bedeutende Volumverminderung (ungefähr um $\frac{1}{3}$) vor sich und es entsteht eine feste, amorphe Masse des Nitrils, das sich leicht zu Pulver zerreiben lässt und das sich durch seine sehr geringe Löslichkeit in Wasser und fast vollständige Unlöslichkeit in Aether auszeichnet. Beim Zersetzen mit Aetzkali entweicht Ammoniak und aus dem Nitril entsteht eine zweibasische Säure — die Dioxyadipinsäure, die aus ihrem schwerlöslichen Bleisalze durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden worden war. In Aether ist diese amorphe Säure schwer löslich, leicht löst sie sich dagegen in Alkohol. Wird die alkoholische Lösung mit Aetzkali nur zur Hälfte gesättigt, so sammelt sich am Boden des Gefässes ein Oel an, das langsam und ausserdem nicht vollständig

¹⁾ Eltekow, diese Berichte XVI, 395.

zu einer Krystallmasse erstarrt. Hierbei wird die alkoholische Flüssigkeit vollkommen neutral, während die wässrige Lösung des ausgeschiedenen Kaliumsalzes stark sauer reagirt. Aus dieser Lösung des Kaliumsalzes fallen die Salze des Silbers, Zinks, Kupfers und Bleis schwer lösliche oder unlösliche Niederschläge. Die Säure selbst ist optisch inaktiv, doch scheint sie die Fähigkeit zu besitzen, in eine optisch aktive isomere Säure überzugehen. Eine genauere Erforschung dieser Säure ist nicht ausgeführt worden, so dass die Frage über die Isomerie oder Identität derselben mit einer der bereits bekannten Dioxydipinsäuren nicht entschieden werden kann.

Die Fähigkeit des neuen Oxydes $C_4H_6O_2$, sich mit Säuren zu verbinden, steht im Zusammenhange mit der Fähigkeit derselben, schwach basische Oxyde aus ihren löslichen Salzen zu verdrängen. So z. B. verdrängt die wässrige Lösung des Oxydes aus den Magnesiumsalzen die Magnesia und giebt mit einer Lösung von Kupfersulfat einen Niederschlag (wahrscheinlich eines basischen Salzes). In einer Lösung von Eisenchlorid ruft das Oxyd keinen Niederschlag hervor, sondern erhält im Gegentheil das Eisenoxyd in Lösung. Es ist selbstverständlich, dass alle diese Versuche parallel mit Controlversuchen ausgeführt wurden, um zugleich beobachten zu können, wie auf die zu untersuchenden Salze das Wasser einwirkt, von welchem zur Controle immer gerade so viel zugesetzt wurde, wie viel von der Salzlösung zu dem Hauptversuche genommen wurde.

Aus einer Lösung von salpetersaurem Silber, namentlich, wenn dieselbe ammoniakalisch ist, scheidet das Oxyd beim Erwärmen das Silber in Form eines Spiegels aus. Auch in dieser Hinsicht ist also das neue Oxyd vollkommen dem Aethylenoxyde analog. Die Analogie geht aber noch weiter: Eine ätherische Lösung von Ammoniak und dem Oxyde $C_4H_6O_2$ scheidet bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, aber beim Erwärmen auf 100^0 ziemlich schnell eine feste, amorphe, weisse Substanz aus, die ich jedoch nicht weiter untersuchte, da ich von der Reinheit derselben nicht überzeugt sein konnte. Nach der Unlöslichkeit in Aether zu urtheilen, muss diese Substanz ein Additionsprodukt des Ammoniaks zu dem Oxyde sein (vielleicht $CH_2 \cdot NH_2CH \cdot OH \cdot CH \cdot OH \cdot CH_2NH_2$), analog den Oxyäthylenbasen von Würtz (Compt. rend. 53, 338).

Mit Anilin vereinigt sich das Oxyd bei Zimmertemperatur zu einer weissen, krystallinischen Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{20}N_2O_2$, das wäre also ein Additionsprodukt mit zwei Molekülen Anilin. In Aether und Wasser ist diese Verbindung beinahe unlöslich, daher ist es sehr leicht, sie von einem Ueberschuss sowohl des angewandten Anilins als auch des Oxydes zu befreien. Beim Erwärmen schmilzt die Verbindung, indem sie sich unter Ausscheiden von Wasser zersetzt. In Säuren (Salz-Salpetersäure) löst sie sich

unter Bildung von Salzen, deren wässrige Lösungen sauer reagiren und allmählich eine geringe Menge von Flocken ausscheiden, was auf eine vor sich gehende Dissociation hinweist.

Das Chlorwasserstoffsalz, $C_{16}H_{20}O_2N_2 \cdot 2HCl$, bildet grosse, farblose, glänzende Blättchen, die an der Luft nicht zerfliessen. Versuche, aus diesem Salze das Chlor mittelst Silbernitrat in Gegenwart von Salpetersäure zu fällen, blieben erfolglos; denn es wurde immer mehr Chlor erhalten als berechnet worden war (wahrscheinlich wohl deshalb, weil zugleich mit Silberchlorid ein unlösliches Silbersalz oder eine Doppelverbindung mit Silbernitrat niediefielen). Aus diesem Grunde wurde die Substanz zuerst immer mit Soda und Salpeter zusammen geschmolzen. Aus 0.2080 g der Substanz wurden auf diese Weise 0.1741 g $AgCl = 0.0430$ g Cl erhalten, was 20.69 pCt. ausmacht. Die Formel $C_{16}H_{22}N_2O_2Cl_2$ erfordert 20.58 pCt. Chlor.

Dasselbe Chlorwasserstoffsalz der Anilinverbindung des Dioxydes $C_4H_6O_2$ wurde durch Erwärmen des Erythridichlorhydrins mit Anilin bis auf 100^0 erhalten. Anfangs löst sich einfach das Dichlorhydrin in dem Anilin, dann scheidet es sich wieder beim Erkalten unverändert in Form der langen Krystallnadeln aus. Wird aber das Erwärmen fortgesetzt, so erstarrt die ganze Flüssigkeit, vorausgesetzt, dass auf 2 Moleküle Anilin 1 Molekül des Dichlorhydrins genommen ist und dass das Erwärmen 4—5 Stunden dauert, zu einer Masse von blättchenförmigen Krystallen des Chlorwasserstoffsalzes.

Die soeben beschriebenen Umwandlungen der Substanz $C_4H_6O_2$, namentlich die Fähigkeit derselben, Additionsprodukte zu bilden, offenbaren deutlich ihre chemische Natur und deuten auf ihre Analogie mit den Oxyden der Reihe $C_nH_{2n}O$ hin. Das neue Oxyd ist das erste Glied der Reihe der Dioxyde, denen die allgemeine Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ zugeschrieben werden kann. Die Entstehung eines anderen Gliedes dieser Reihe mit sechs Kohlenstoffatomen im Molekül lässt sich erwarten, wenn man mit Aetzkali auf das Dichlorhydrin, $C_6H_{12}O_2Cl_2$, das bei der Vereinigung von unterchloriger Säure mit dem Diallyle¹⁾ entsteht, einwirken würde. Mit der Darstellung eben dieses Oxydes beschäftige ich mich gegenwärtig.

St. Petersburg, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Henry, diese Berichte II, 279.