JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

256. Band.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.

Ueber die Constitution des Benzols;

von *Adolf Baeyer*.

Dritte Abhandlung.

Ueber die Reductionsproducte der Dichlormuconsäure;

von *Hans Rupe*.

(Eingelaufen den 29. October 1889.)

Einleitung.

Als Baeyer die Untersuchung der Hydroterephtalsäuren beinahe beendet und die Ansicht gewonnen hatte, daß alle ungesättigten Glieder dieser Gruppe nur doppelte Bindungen enthalten, welche den in den ungesättigten aliphatischen Säuren vorkommenden entsprechen, kam er auf den Gedanken, die Richtigkeit dieser Theorie durch die vergleichende Untersuchung einer möglichst ähnlich constituirten aliphatischen Säure mit offener Kette zu prüfen; er wählte zu diesem Zwecke die Dichlormuconsäure. Schon die ersten Resultate dieser Arbeit, mit deren Ausführung er Herrn Hans Rupe beauftragt hatte, führten zu so entscheidenden Ergebnissen, daß er im Stande war, in der zweiten Abhandlung über die Constitution des Benzols *) die vollständige Uebereinstimmung im Verhalten dieser beiden Körpergruppen nachzuweisen, und nur die Annahme machen mußte, daß die Gegenwart der Halogenatome

*) Ann. Chem. **251**, 262, 266, 268, 278, 281, 287.

in der Dichlormuconsäure keinen Einfluss auf den Verlauf der Reaction ausübt. Durch die weitere Fortsetzung dieser Arbeit ist in Folge der Auffindung der damals noch unbekannten chlorfreien eigentlichen Muconsäure diese Lücke in der Beweisführung nun auch ausgefüllt und damit der von Baeyer aufgestellte Satz:

„Die ungesättigten Hydroterephthalsäuren enthalten nur doppelte Bindungen, welche sich ebenso verhalten, wie die der ungesättigten Säuren der aliphatischen Gruppe mit offener Kette“

so streng bewiesen worden, wie es der Natur der Sache nach möglich ist, da eine absolute Uebereinstimmung in der Festigkeit der Bindung zwischen zwei gleichen Atomen in verschiedenen Verbindungen oder an verschiedenen Stellen einer Verbindung nach den einfachsten mechanischen Principien nur dann angenommen werden kann, wenn die Resultante der Anziehungskräfte aller Atome des Moleculs in Bezug auf den betreffenden Punkt zufälliger Weise die gleiche Gröfse und Richtung erreicht.

Die wichtigsten Ergebnisse.

Die Stellung der Chloratome in der Dichlormuconsäure ist noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Da dieselbe für den vorliegenden Zweck nicht in Betracht kommt, soll daher die gewöhnlich angenommene Formel

zu Grunde gelegt werden.

1) Die Dichlormuconsäure wird von Natriumamalgame bei niedriger Temperatur, sowie von Eisessig und Zinkstaub bei erhöhter Temperatur in die bekannte Hydromuconsäure vom Schmelzpunkt 195° übergeführt. Die letztere ist daher als ursprüngliches Reductionsproduct zu betrachten und besitzt nicht, wie man bisher angenommen, die Constitution einer $\Delta\beta\gamma$ -

Hydromuconsäure, da bei ihrer Oxydation mit Permanganat Malonsäure gebildet wird. Die von Baeyer ausgesprochene Vermuthung, daß die Paracrylsäure Klimarenko's diese Constitution besitzen könne, wird dadurch hinfällig.

2) Das Bromadditionsproduct der $\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure geht bei der Behandlung mit alkoholischem Kali unter Bromwasserstoffabspaltung in die Säure:

über, von der die Dichlormuconsäure ein Substitutionsproduct ist. Es empfiehlt sich daher, diese Säure „Muconsäure“ zu nennen und die von Limpricht*) als Muconsäure bezeichnete einbasische Säure vorläufig mit dem Namen „Mucolactonsäure“ zu belegen.

3) Die Muconsäure wird ebenso wie die Dichlormuconsäure bei der Reduction zunächst in die $\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure verwandelt. Die beiden Chloratome der ersteren haben daher keinen Einfluß auf den Gang der Reduction, welche in der Weise stattfindet, daß die Wasserstoffatome sich an den beiden α -Kohlenstoff-Atomen anlagern:

4) Beim Kochen der $\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure mit Natronlauge wird eine neue isomere Säure gebildet, die $\Delta^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäure, welche von Permanganat zu Bernsteinsäure oxydirt wird. Es findet also beim Kochen mit Natronlauge ein Wandern der doppelten Bindung nach dem Carboxyl hin statt.

5) Die $\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure wird in der Kälte von Natriumamalgam nicht angegriffen, in der Wärme dagegen durch die Wirkung der Natronlauge zunächst in die $\Delta^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäure übergeführt und dann zu Adipinsäure reducirt.

*) Ann. Chem. **165**, 274.

Beziehungen zwischen der Muconsäure und ihren Reductionsproducten zu den Hydroterephthalsäuren.

Die specielle Veranlassung zur Untersuchung der Dichlormuconsäure war die von Baeyer beobachtete merkwürdige Reduction der $\Delta^{1,3}$ -Dihydroterephthalsäure zu Δ^2 -Tetrahydro- säure. Die sowohl aus der 1,4-Dibrom- als auch aus der 2,3-Dibromhexahydroterephthalsäure bei der Behandlung mit alkoholischem Kali entstehende Dihydroterephthalsäure kann zur Hexahydroterephthalsäure nur in der Beziehung stehen, daß die an den vier benachbarten Kohlenstoffatomen 1, 2, 3, 4 befindlichen Wasserstoffatome herausgenommen sind, da bei der Addition von 2 Moleculen Bromwasserstoff eine Dibromhexahydrosäure entsteht, welche die beiden Bromatome bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub verliert und dieselben daher in der Orthostellung enthält. Wenn man alle Combinationen zwischen diesen 4 disponiblen Kohlenstoffatomen, welche sich in der üblichen Bezeichnungsweise darstellen lassen, aufsucht, so findet man folgende vier :

Um nun zu bestimmen, welche von den vier Formeln den Thatfachen am besten entspricht, wurde eine Säure der Fettreihe zur Vergleichung herangezogen, welche die beiden Carboxyle und die vier in Betracht kommenden Kohlenstoffatome in derselben Form enthält, nämlich die Dichlormuconsäure resp. die Muconsäure, welche letztere vier Atome Brom addirt und die man daher nach dem Stande unserer Kenntnisse nicht anders formuliren kann als folgendermaßen :

Wollte man dies bezweifeln, so würde natürlich den folgenden Speculationen der Boden entzogen sein, indessen hat man hierzu doch nur dann das Recht, wenn man eine Vorstellung findet, die den Thatsachen besser entspricht als die gebräuchliche.

Die Reduction der Muconsäure findet ferner in der Weise statt, daß die beiden Wasserstoffatome an die beiden α -Kohlenstoffatome treten, indem sich zugleich eine neue doppelte Bindung in der Mitte des Moleculs bildet :

Da nun die Reduction der in Frage kommenden Dihydroterephthalsäure genau eben so verläuft und zwar mit derselben Leichtigkeit sowohl bei Anwendung von Natriumamalgam als auch von Eisessig und Zinkstaub, und da ferner die dabei gebildete Tetrahydrosäure nicht weiter reducirbar ist und beim Kochen mit Natronlauge genau eben so eine Wanderung der doppelten Bindung erleidet wie die $\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure, so kann es als mit Sicherheit bewiesen gelten, daß die betreffende Dihydrosäure eben so constituirt ist wie die Muconsäure, woraus folgt, daß ihr die Formel 2) und die Bezeichnung $\Delta^{1,3}$ -Dihydrosäure zukommt, sowie ferner, daß die der $\Delta^{\beta\gamma}$ entsprechende Tetrahydrosäure die Δ^2 -Säure ist. Wollte man im Gegensatz hierzu der Dihydroterephthalsäure die Formel 3) mit einer Parabindung zuschreiben, so müßte man auch die Muconsäure folgendermaßen formuliren :

was den Thatsachen widerspricht.

Nach Beendigung dieser Versuche machte uns Professor Fittig darauf aufmerksam, daß schon früher von ihm und

seinen Schülern bei der der Muconsäure analog constituirten Piperinsäure

ein ähnliches Verhalten beobachtet worden sei*). Diese Arbeiten, welche zwar nicht bis zur vollständigen Klarstellung geführt, aber doch ein mit unseren Beobachtungen übereinstimmendes Verhalten der Hydropiperinsäuren höchst wahrscheinlich gemacht haben, hätte Baeyer natürlich in der zweiten Abhandlung citirt, wenn sie ihm gegenwärtig gewesen wären. Dies Versehen soll hier wieder gut gemacht werden, wobei indessen bemerkt werden muß, daß die Untersuchung der Reductionsproducte der Muconsäure trotz der Arbeiten von Fittig doch hätte ausgeführt werden müssen, da es zur Ermittlung der Constitution der Dihydroterephthalsäure nöthig war, eine Säure aus der Fettreihe zur Vergleichung zu wählen, welche ihr möglichst ähnlich constituiert ist, was man von der einbasischen, halb aromatischen Piperinsäure doch nicht sagen kann.

Experimenteller Theil.

Dichlormuconsäure.

Das Ausgangsmaterial zu der vorliegenden Arbeit bildete die Dichlormuconsäure. Dieselbe wurde zuerst von Bode**) dargestellt und beschrieben; er erhielt sie beim Behandeln von Schleimsäure mit Phosphorpentachlorid. Er giebt an, die Ausbeute betrage 35 pC. der angewandten Schleimsäure, Limpricht aber, welcher die Dichlormuconsäure später bei Gelegenheit seiner Arbeit : „Untersuchungen über die Schleim-

*) Ann. Chem. **216**, 171; **227**, 31. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 414.

) Ann. Chem. **132, 95.

säure und Pyroschleimsäure*) nach Bode's Angaben darstellte, fand, daß die Ausbeute höchstens 25 pC. betrage. C. S. Bell und de la Motte**) zeigten, daß man die Dichlormuconsäure durch Behandeln von Zuckersäure mit Fünffachchlorphosphor erhalten kann. Weitere Mittheilungen über diese Säure finden sich noch bei Wichelhaus***) und Ador†); bestimmte Angaben über die Constitution derselben sind aber noch nicht gemacht worden.

Die Dichlormuconsäure wurde von mir genau nach der Vorschrift von Bode dargestellt; was die Ausbeute betrifft, so muß ich die Angaben von Limpricht vollkommen bestätigen, man erhält im besten Falle 25 pC. von der angewandten Schleimsäure, es entspricht dies auch 25 pC. der theoretischen Ausbeute.

Zur weiteren Verarbeitung wurde die Dichlormuconsäure anfänglich stets in ihren Methyläther verwandelt, im weiteren Verlaufe der Arbeit wurde dies jedoch meistens unterlassen.

Methyläther der Dichlormuconsäure.

Zur Gewinnung des bis jetzt noch nicht beschriebenen Methyläthers wurde die fein gepulverte Dichlormuconsäure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in einem Rundkolben auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles in Lösung gegangen war, dann wurde zu dem durch Einstellen des Kolbens in Eiswasser gut gekühlten Chlorid die nöthige Menge Methylalkohol in kleinen Portionen hinzugegossen. Der Aether scheidet sich bald als dicke, gelbe, krystallinische Masse ab. Nach Zusatz von Wasser wurde derselbe nach einigem Stehen abgesogen und aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystalli-

*) Ann. Chem. **105**, 253.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12, 1272, 1571.

***) Ann. Chem. **135**, 248.

†) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **4**, 672. Zeitschr. f. Chemie 1871, 605.

sirt; beim Erkalten scheidet er sich in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen ab vom Schmelzpunkt 156°. Er ist leicht löslich in Aether, heissem Alkohol und Eisessig.

Hydromuconsäure.

Bode*) erhielt die Hydromuconsäure bei der Reduction der Dichlormuconsäure mit Natriumamalgam; er nannte sie aber „Muconsäure“. Limpricht**), der sie später auf gleiche Weise darstellte, gab ihr dann den richtigen Namen : Hydromuconsäure.

Noch später erhielt sie von Baeyer***) durch Behandeln von Diacetylendicarbonsäure mit Natriumamalgam in der Kälte; er nahm an, dafs sie die Constitution

besitze, dafs sie also die doppelte Bindung in der $\alpha\beta$ -Stellung habe. Dieser Schlufs war aber unrichtig, wie weiter unten gezeigt werden soll. (Vergl. auch die Einleitung.)

$\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure.

Labile Form der Hydromuconsäure.

Reduction der Dichlormuconsäure mit Natriumamalgam.

— Vortheilhaft und bequem stellt man die Hydromuconsäure aus der Dichlormuconsäure dar durch Reduction mittelst Natriumamalgam.

Wendet man, wie dies zuerst geschah, den Dichlormuconsäuremethylläther an, so verseift man denselben am besten auf folgende Weise :

5 g des Aethers werden in einem kleinen Rundkolben mit einem Gemisch von 10 g Natronlauge und 30 g Wasser

*) Ann. chem. **132**, 98.

) Daselbst **165, 262.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 680.

übergossen und unter häufigem Umschütteln durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Dann wird alles in eine Pulverflasche von ungefähr 100 g Inhalt gefüllt, indem man soviel Wasser dazu giebt, bis das Gewicht der Flüssigkeit 60 g beträgt.

Im Verlaufe der Arbeit wurde dann aber direct die reine, umkrystallisirte Dichlormuconsäure benutzt, indem je 5 g durch Erwärmen mit einer Mischung von 12 g Natronlauge und 50 g Wasser zur Lösung gebracht wurden. Gewöhnlich kamen 10 g Säure auf einmal zur Verwendung.

Die Pulverflaschen werden in Eiswasser gestellt, um während der Reduction einer Erwärmung, durch welche eine Umlagerung in die isomere $\Delta^{\alpha\beta}$ -Säure stattfinden könnte, vorzubeugen; das Natriumamalgam wird in Portionen von 20 g zugegeben. Schüttelt man nun fortwährend um, so ist die Reduction nach 2 bis $2\frac{1}{2}$ Stunden und nach Verbrauch von 60 bis 80 g Natriumamalgam (von 4 pC.) beendet, was man daran erkennt, dafs eine herausgenommene Probe, in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt, eine chlorfreie Säure liefert. (Der ätherische Rückstand mufs mit Kalk geglüht werden, das Chlor ist in der Dichlormuconsäure so fest gebunden, dafs es durch blofses Kochen mit Wasser oder Salpetersäure und Silbernitrat nicht herausgenommen wird.)

Das immerhin lästige und zeitraubende Schütteln ist jedoch nicht nothwendig; man läfst die Flaschen ruhig in Eiswasser stehen und giebt nach und nach das Amalgam zu, nach 4 bis 5 Stunden und nach Verbrauch von 120 bis 140 g Amalgam ist dann die Dichlormuconsäure reducirt. Die Reaction geht anfangs ziemlich langsam vor sich, allmählich aber verschwindet das Amalgam sehr rasch, zuletzt verlangsamt sich die Reaction bedeutend. Man giefst darauf vom Quecksilber ab, neutralisirt annähernd mit verdünnter Schwefelsäure, wobei man zur Ver-

meidung von Erwärmung Eisstücke in die Flüssigkeit wirft und filtrirt. Das Filtrat wird genau neutralisirt und, bis sich eben eine Krystallhaut bildet, eingedampft. Man läßt erkalten, filtrirt vom gebildeten Glaubersalz ab und fällt die Hydromuconsäure durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure. Sie scheidet sich sogleich in reichlicher Menge in kleinen weissen Nadeln ab. Man läßt zwölf Stunden stehen, saugt mit der Pumpe ab, wäscht mit wenig Wasser und krystallisirt aus heissem Wasser um. Man erhält sie dann in zollangen, weissen, an beiden Enden zugespitzten Prismen. — Wird der in der Mutterlauge verbliebene Rest ausgeäthert, so ist die Ausbeute quantitativ.

Einige Salze der Hydromuconsäure sind schon von Bode und Limpricht beschrieben worden, erwähnt sei nur, daß die Salze mit Calcium, Baryum und Strontium in heissem Wasser schwerer löslich sind als in kaltem.

Kocht man die Säure mit Natronlauge; so geht sie in die isomere $\Delta^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäure über.

Um die Löslichkeit der Säure in Wasser kennen zu lernen, wurden 0,5 g davon in einem verkorkten Kölbchen mit 60 cbcm Wasser 5 Tage lang hingestellt unter häufigem Umschütteln. Dann wurde vom Ungelösten abfiltrirt und im Filtrat die Menge der gelösten Säure durch Titration ermittelt. 1 Th. Säure löst sich in 170 Th. Wasser von 15°.

Reduction der Dichlormuconsäure mit Zinkstaub und Eisessig *). — Der oben beschriebene Methyläther der Dichlormuconsäure wird in einem Rundkolben mit wenig Eisessig übergossen und mit einer kleinen Menge Zinkstaub versetzt. Sobald der Kolben umgeschüttelt wird, tritt die Reaction ein,

*) Auch durch Kochen mit Natronlauge und Zinkstaub wird die Dichlormuconsäure reducirt, diese Reaction wurde indessen nicht näher studirt.

sie giebt sich durch Aufschäumen und ziemlich starke Erwärmung kund. (Giebt man auf einmal viel Zinkstaub hinzu, so kann die Reaction so heftig vor sich gehn, dafs alles aus dem Kolben herausgeschleudert wird.) Man schüttelt so lange, bis der Kolben sich abzukühlen beginnt, dann wird unter beständigem Umschütteln eine neue Portion Zinkstaub hinzugefügt, und dies wird so lange wiederholt, bis bei erneuertem Zusatz von Zinkstaub keine Erwärmung mehr wahrzunehmen ist. Man digerirt noch kurze Zeit auf dem Wasserbad, bringt dann den Kolbeninhalt in ein Becherglas, verdünnt mit ziemlich viel Wasser und filtrirt vom Zinkstaub ab. Die klare Lösung wird nun mit einer gesättigten Sodalösung versetzt, bis ein eben bleibender Niederschlag von Zinkcarbonat entsteht, sodann schüttelt man mit Aether aus. Beim Abdestilliren desselben hinterbleibt ein gelbes ziemlich leichtflüssiges Oel, der Methyläther der $\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure. Er wird bis zur völligen Lösung mit kalter, verdünnter Natronlauge (1 : 4) geschüttelt; beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich sogleich ein reichlicher, aus kleinen weissen Nadeln bestehender Niederschlag ab; er wird nach kurzem Stehen mit der Pumpe abgesogen und mit wenig Wasser gewaschen. Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 195° , das heifst diese Säure war identisch mit der aus der Dichlormuconsäure mittelst Natriumamalgam erhaltenen Hydromuconsäure.

0,1529 g gaben 0,2793 CO_2 und 0,0795 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$	Gefunden
C	50,00	49,88
H	5,55	5,76.

Der oben erwähnte Hydromuconsäuremethylether stellt ein schwach gelb gefärbtes Oel vor, das in einer Kältemischung in langen weissen Nadeln krystallisirt; der Zimmertemperatur ausgesetzt schmelzen die Krystalle jedoch sofort.

Oxydation der $\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure.

Um über die Vorgänge bei der Reduction der Dichlormuconsäure und die Constitution der Hydromuconsäure in's Klare zu kommen, wurde versucht, dieselbe mit Permanganat zu oxydiren. Besitzt die Hydromuconsäure die doppelte Bindung in der $\beta\gamma$ -Stellung, so mußten unter Sprengung derselben 2 Mol. Malonsäure entstehen, war dagegen die doppelte Bindung in der $\alpha\beta$ -Stellung, so mußte man so 1 Mol. Bernsteinsäure erhalten. Es handelte sich also darum, welche von den beiden Formeln:

der oben besprochenen Säure zukommt.

3 g Hydromuconsäure wurden in 300 g Wasser unter Zusatz der berechneten Menge Natriumcarbonat gelöst und unter Vermeidung von Erwärmung (das Gefäß stand in Eiswasser) mit einer dreiprocentigen Lösung von Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt. Es wurden 639 cbcm gebraucht. Nachdem mit einigen Tropfen Alkohol entfärbt und vom Manganhyperoxyd abfiltrirt worden war, wurde bis zur Abscheidung eines reichlichen Niederschlages auf dem Wasserbade eingedampft und nach dem Ansäuern mit dem Aether extrahirt. Die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Masse wurde in Wasser aufgenommen, mit Ammoniak neutralisirt und zur Abscheidung der Oxalsäure mit kohlensaurem Kalk versetzt. Es wurde vom oxalsauren Kalk abfiltrirt, der überschüssige Kalk mit Ammoniumcarbonat entfernt und das Filtrat nach dem Einengen auf dem Wasserbade mit Ammoniak neutralisirt. Die so erhaltene Lösung wurde mit wenig Chlorbaryumlösung versetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt; bei einer gewissen Concentration schieden sich die charakteristischen

weisen, seideglänzenden, federförmig gruppirten Nadeln des malonsauren Baryums ab. Das Baryumsalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das Filtrat vom Baryumsulfat eingeeengt; beim Erkalten schieden sich feine weiße Blättchen aus vom Schmelzpunkt 132° der Malonsäure.

Durch diesen Versuch ist also eindeutig bewiesen, daß die doppelte Bindung in der $\beta\gamma$ -Stellung steht. Auf die Constitution der Dichlormuconsäure läßt jedoch die Kenntniß der Constitution der Hydromuconsäure keine bestimmten Schlüsse ziehen, letztere würde ebenso gut erhalten werden, wenn die Chloratome in der $\alpha\alpha$ -Stellung, als wenn sie in der $\beta\beta$ -Stellung stehen.

$\Delta^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäure.

Stabile Form der Hydromuconsäure.

Als eine Probe der Hydromuconsäure mit einem Ueberschuß von Natronlauge bis zur Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages gekocht wurde, so fiel nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure anfangs gar nichts aus, erst nach längerem Stehen schieden sich kleine weiße Krystalle ab, die sich auf den ersten Blick als von der oben beschriebenen Hydromuconsäure ganz verschieden kennzeichneten. Es waren nicht die langen zugespitzten Nadeln der letzteren, sondern kleine, warzige Aggregate. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 168 bis 169° .

0,1118 g der exsiccatorgetrockneten Säure gaben 0,2053 CO_2 und 0,0581 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$	Gefunden
C	50,00	50,07
H	5,55	5,77.

Um die Constitution dieser Verbindung aufzuklären, wurde dieselbe der gleichen Oxydation unterworfen, wie die Hydromuconsäure. Unter genau gleichen Bedingungen brauchten

3 g Säure 375 cbcm Permanganatlösung. Das nach dem Entfernen der Oxalsäure gewonnene Baryumsalz wurde wie oben mit Schwefelsäure zersetzt, beim Einengen des Filtrates vom Baryumsulfat schieden sich schon sehr bald weisse Nadeln ab; sie zeigten den Schmelzpunkt der Bernsteinsäure : 181° . Zur genaueren Controlle wurden die abfiltrirten Krystalle in wässeriger Lösung mit Ammoniak neutralisirt und zu einer Lösung von der berechneten Menge Silbernitrat gegossen. Sofort schied sich das Silbersalz der Bernsteinsäure in feinen Nadeln ab. Es konnte eine Silberbestimmung davon gemacht werden.

0,1525 g Silbersalz gaben 0,0981 Silber.

	Berechnet für $C_4H_4O_4Ag_2$	Gefunden
Ag	65,05	64,78.

Da also Bernsteinsäure das Product der Oxydation ist, so muß diese isomere Säure die Constitution

haben, es ist dies also die $\Delta^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäure. Die doppelte Bindung ist beim Kochen der $\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure mit Natronlauge in die $\alpha\beta$ -Stellung gewandert. Die gewöhnliche oder $\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure ist also die labile, die $\Delta^{\alpha\beta}$ -Säure die stabile Form der Hydromuconsäure. Zur Darstellung der stabilen Säure empfiehlt sich folgendes Verfahren :

Die trockene $\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure wird mit der zehnfachen Gewichtsmenge zwanzigprocentiger Natronlauge in einem Rundkolben auf dem Sandbade in langsamem Kochen erhalten. Wenn sich bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit ein dicker weißer Niederschlag auszuschcheiden beginnt, hört man mit dem Kochen auf, fügt nach dem Erkalten die nöthige Menge Wasser zur Auflösung hinzu und säuert mit verdünnter

Schwefelsäure an. Nach 24 Stunden Stehen wird abfiltrirt. Aus der Mutterlauge kann durch Ausäthern noch mehr Säure gewonnen werden.

Die $\Delta^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäure scheidet sich aus heissem Wasser in Krystallaggregaten aus, die aus rosettenförmig an einander gelagerten Blättchen bestehen. Leicht in heissem, ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich ist sie in Aether äusserst schwer löslich. Eine Löslichkeitsbestimmung ergab, dass ein Theil Säure zu seiner Lösung 111 Theile kalten Wassers bedarf. — Ihre Salze unterscheiden sich von denjenigen der labilen Säure nicht wesentlich.

Es mag hier am Platze sein, zu erwähnen, dass sowohl die Muconsäure als auch die Hydromuconsäuren in geometrisch isomeren Formen auftreten könnten, es ist indessen im Gange dieser Arbeit noch keine solche beobachtet worden. Diesem Umstande ist es wahrscheinlich zuzuschreiben, dass Professor Ostwald bei der electrolytischen Messung der Affinitätsgrösse dieser Säuren, welche er die Güte hatte uns mitzutheilen, in Bezug auf die stabile Säure Zahlen fand, die auf ein Gemenge deuten. Es sollen hier die von Professor Ostwald gefundenen Zahlen angeführt werden.

$\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure.

v	μ	100 m	100 k	
67	27,7	7,80	0,0099	
134	38,5	10,87	0,0099	
268	53,2	15,00	0,0099	k 0,0100.
536	73,4	20,70	0,0101	
1072	99,7	28,10	0,0102.	

$\Delta^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäure.

v	μ	100 m	100 k
42,7	37,25	10,50	0,0288
85,4	46,40	13,07	0,0230
170,8	56,7	16,00	0,0128
341,6	71,4	20,23	0,0150
683	90,8	25,60	0,0129
1366	117,0	33,00	0,0119.

Die labile Säure ist schwächer als die stabile; die Constante der ersteren ist dreimal gröfser als die der Adipinsäure, was den Voraussetzungen gut entspricht. Bei der stabilen Form mufs aus einer starken Abnahme der Constante auf ein Gemenge geschlossen werden *), vielleicht von geometrisch Isomeren.

Reduction der Dichlormuconsäure durch Kochen mit Natriumamalgam : Adipinsäure.

Bode **) versuchte die Adipinsäure durch Behandeln der Hydromuconsäure mit Natriumamalgam zu erhalten, es gelang ihm jedoch nicht, während Limpricht und Marquardt ***) zeigten, dafs man die Adipinsäure durch Einwirkung grofser Mengen von Natriumamalgam auf Hydromuconsäure gewinnen kann. Es wurde nun versucht, den Umweg über die letztere zu vermeiden und direct von der Dichlormuconsäure ausgehend die Adipinsäure darzustellen, um so vielleicht eine etwas praktischere Methode, als die bisher bekannten, zur Gewinnung derselben aufzufinden.

2 g Dichlormuconsäure, in verdünnter Natronlauge gelöst, wurden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Kühler auf dem Sandbade zum Kochen erhitzt; Natriumamalgam wurde in Portionen von 40 g hinzugefügt. Nach $1\frac{1}{2}$ Tagen und nach Verbrauch von 200 g Amalgam entfärbte eine herausgenommene Probe, mit Wasser verdünnt, angesäuert und mit Aether extrahirt, Permanganat in Sodalösung nicht mehr. Der Kolbeninhalt wurde dann in eine Schale entleert, annähernd mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und zur Trockene eingedampft. Nach dem Ansäuern wurde die ganze Masse mit Aether erschöpft. Beim langsamen Verdunsten des Aethers blieben die

*) Vergl. Ostwald, Journal f. prakt. Chemie [2] **31**, 460.

**) a. a. O. S. 102.

***) a. a. O. S. 263.

charakteristischen, federförmig gruppirten weissen Nadeln der Adipinsäure zurück, nach dem Umkrystallisiren schmolzen dieselben gegen 148°. Durch Eindampfen mit Ammoniak, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser und Versetzen mit einer Kupferacetatlösung wurde das grüne Kupfersalz gefällt; nach längerem Stehen zeigten sich darin die bekannten himmelblauen Krystalle eingelagert.

Intermediär wird bei diesem Verfahren zuerst die $\Delta^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäure gebildet; dieselbe wird augenscheinlich schwer reducirt, da das zweite Carboxyl durch eine positive Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ von der doppelten Bindung getrennt ist*). Es bleibt somit auch zweifelhaft, ob diese Darstellungsweise der Adipinsäure wegen des langen Kochens und des grossen Verbrauches von Natriumamalgam, dann auch wegen des lästigen Ausätherns wirklich praktisch und empfehlenswerth ist.

Bromsubstitutionsproduct der $\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure.

Marquardt**) erhielt beim Versetzen einer heissen wässerigen Hydromuconsäurelösung mit Brom eine bei 183° schmelzende Bromhydromuconsäure. Ich kann seine Beobachtung vollkommen bestätigen. Man wird wohl annehmen müssen, dafs hier zuerst eine Addition des Broms stattfindet, dafs aber sogleich ein Molecul Bromwasserstoff abgespalten wird. Es ist klar, dafs es vollkommen gleichgültig sein kann, wie diese Abspaltung hier vor sich geht, es wird in jedem Fall dieselbe β -Brom- $\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure resultiren :

*) Vergl. Ann. Chem. **251**, 266.

) Dasselbst **165, 265.

Methyläther der β -Bromhydromuconsäure.

β -Bromhydromuconsäure wurde mit der nöthigen Menge Fünffachchlorphosphor bis zur völligen Lösung auf dem Wasserbade erwärmt; zu der Lösung des Chlorides wurde unter guter Kühlung Methylalkohol in kleinen Portionen zugegeben. Nach Beendigung der Reaction wurde in Wasser gegossen, es schied sich ein Oel ab das aber sogleich zu weissen Krusten erstarrte. Aus heissem Alkohol krystallisirt der Aether in schönen, langen, wasserklaren Nadeln vom Schmelzpunkt 80° .

Bromsubstitutionsproduct der $\Delta^{\alpha\beta}$ -Hydrocumonsäure.

Vermischt man eine heisse concentrirte Lösung der $\Delta^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäure unter gutem Umschütteln mit Brom bis zum Stehenbleiben der gelben Farbe, so fällt aus der mit Schwefligsäurelösung entfärbten Flüssigkeit beim Erkalten, im Gegensatz zu der vorher erwähnten Verbindung, nichts aus. Versucht man, unter dem Exsiccator das Wasser zu verdunsten, so scheiden sich wohl einzelne, wenige Krystalle ab, bald aber tritt allgemeine Zersetzung ein. Es wurde deshalb mit Aether extrahirt und derselbe der freiwilligen Verdunstung überlassen; es blieb so ein klares, zähflüssiges Oel zurück. Dasselbe verwandelt sich jedoch bald in sehr feine, weisse, federförmig oder baumartig verzweigte Nadeln vom Schmelzpunkt 158 bis 160° .

0,1824 g mit Kalk verbrannt erforderten 8,17 cbcm $\frac{1}{10}$ Normal-silberlösung.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_7BrO_4$	
Br	35,8	35,8.

Nehmen wir hier wiederum zuerst eine Addition von Brom mit nachfolgender Bromwasserstoffabspaltung an, so können hier zwei Substitutionsproducte entstehen :

giebt

entweder

oder

Es ist nicht möglich, bestimmt anzugeben, welches der beiden Derivate hier vorliegt, doch kann man vielleicht annehmen, daß die der Formel 1) entsprechende Säure, die α -Brom- $\Delta^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäure gebildet wird.

Bromadditionsproducte.

Die Bromadditionsproducte der Säuren der Muconsäurereihe enthalten, was aus verschiedenen Reactionen hervorgeht, das Brom nur sehr lose gebunden. — Die $\beta\gamma$ -Dibromadipinsäure und die Tetrabromadipinsäure entfärben in Sodalösung den ersten Tropfen Permanganat schon nach einer halben Minute.

Bromadditionsproduct der $\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure : $\beta\gamma$ -Dibromadipinsäure.

Limpricht erhielt durch Bromiren von $\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure in heifser, essigsaurer Lösung eine Dibromadipinsäure; der Natur der Sache nach muß dieselbe die beiden Bromatome in der $\beta\gamma$ -Stellung besitzen :

Es gelang auch, diese Verbindung durch directes Uebergießen von Hydromuconsäure mit Brom darzustellen. Man übergießt eine kleine Menge der letzteren mit Brom, läßt dasselbe nach längerem Stehen verdunsten, nimmt das Product in Aether auf und entfärbt mit schwefliger Säure. Beim Verdunsten des Aethers scheiden sich weißse Nadeln ab, welche nach Schmelzpunkt und nach ihrem ganzen Verhalten sich als die $\beta\gamma$ -Dibromadipinsäure zu erkennen geben.

Auffallender Weise jedoch war es nicht möglich, grössere Mengen Hydromuconsäure auf solche Weise zu bromiren, die Ausbeute war in dem Falle stets schlecht, indem ein Theil verschmierte; erst das Verhalten der Isohydromuconsäure gegen Brom klärte diese Thatsache auf. Das Brom wirkt in größerer Menge angewandt — vermuthlich wegen der bei der Reaction entwickelten Wärme — auch substituierend auf die Hydromuconsäure ein, auch Lactonbildung ist nicht ausgeschlossen.

Methyläther der $\beta\gamma$ -Dibromadipinsäure.

Hydromuconsäuremethyläther (dargestellt durch Reduction von Dichlormuconsäureäther mittelst Zinkstaub und Eisessig) wird in Chloroform gelöst in einem Kölbchen unter Umschütteln mit Brom versetzt. Wenn die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet, läßt man das gut verstopfte Kölbchen 12 Stunden stehen. Beim freiwilligen Verdunsten des Chloroforms bleibt ein Oel zurück, aber schon nach wenigen Minuten erstarrt dasselbe zu schönen, durchsichtigen, farrenkrautartig verzweigten langen Nadeln. Man befreit sie durch Abpressen zwischen Fließspapier vom anhängenden Oel und trocknet sie im Vacuum über Schwefelsäure. Schmelzpunkt = 78° .

0,1860 g gaben bei der Analyse 0,2122 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{12}Br_2O_4$	
Br	48,22	48,54.

Es muß an dieser Stelle auch eine ältere Angabe über eine Dibromadipinsäure berichtet werden.

Ador *) will durch Behandeln von Hydromuconsäure mit wässerigem Brom eine Dibromadipinsäure erhalten haben, aus „opaken Krystallen“ bestehend vom Schmelzpunkt 205° .

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **4**, 627; Zeitschr. f. Chemie 1871, 605; Bulletin d. l. soc. chim. de Paris **16**, 305.

Ich wiederholte den Versuch A d o r s und fand, dafs das auf diesem Wege erhaltene bromhaltige Derivat stets den Schmelzpunkt 190° zeigt, das heifst, dafs es mit der $\beta\gamma$ -Dibromadipinsäure von L i m p r i c h t identisch ist.

*Bromadditionsproduct des $\Delta^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäuremethylläthers:
 $\alpha\beta$ -Dibromadipinsäureäther.*

Wurde die $\Delta^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäure mit Brom übergossen, so gelang es nie, auch bei Anwendung aller Vorsichtsmafsregeln, ein einheitliches Product zu erhalten. Extrahirte man nach der Einwirkung des Broms mit Aether, so erhielt man einen schmierigen, unreinen Körper von undefinirbarem Schmelzpunkt. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem heifsem Alkohol, bei dem Versuch, ihn durch Ueberführen in ein Salz und Wiederausfällen mit verdünnten Mineralsäuren zu reinigen, fiel er stets als Oel aus, welches nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Schliesslich wurde er so wie er war, analysirt; zwei Brombestimmungen gaben im Mittel 33 pC. Brom; ein Bromadditionsproduct verlangt 52 pC., ein Substitutionsproduct 35 pC. Es war also lediglich Substitution vor sich gegangen.

Aehnliche Erfahrungen machte B u r i *) mit den Hydropiperinsäuren. Die α -Säure giebt mit Brom ein Additionsproduct, die Dibrompiperhydronsäure $C_{12}H_{12}Br_2O_4$, während die β -Säure das Substitutionsproduct $C_{12}H_{11}BrO_4$, die Monobrom- β -Hydropiperinsäure, liefert.

Aus diesen Versuchen scheint der Schlufs gezogen werden zu können, dafs die $\Delta^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäure selbst kein Bromadditionsproduct bildet. Wohl aber gelingt es, den Aether derselben zu bromiren. Wird der durch Erwärmen von $\Delta^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäure mit Phosphorpentachlorid und Einwir-

*) Ann. Chem. **216**, 176 und 177.

kung von Holzgeist dargestellte Methyläther (ein gelbes Oel, welches nach längerem Stehen in einer Kältemischung in Nadeln krystallisirt zu erhalten ist) in Chloroform gelöst mit Brom versetzt, so erhält man schliesslich ein dickes, gelbes Oel, das erst nach mehrtägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure Krystalle — kleine Nadeln — abscheidet. Mit Fließpapier abgepresst und auf einem Thonscherben getrocknet, schmelzen sie bei 84 bis 85°. Die Brombestimmung zeigte, dafs dieser Körper ein Bromadditionsproduct ist, der $\alpha\beta$ -Dibromadipinsäure-Methyläther :

0,1480 g gaben 0,1682 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_4$	
Br	48,22	48,37.

Versuche, diesen Aether zu verseifen, führten zu keinem Ziel.

Muconsäure.

Limpricht*) gab einer Säure, die er aus der $\beta\gamma$ -Dibromadipinsäure durch Behandeln mit Silberoxyd erhalten hatte, den Namen „Muconsäure“ „um an die von Kekulé entdeckte Aconsäure $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4$ zu erinnern, mit welcher sie wahrscheinlich homolog sei“. Diese Säure $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ ist aber nach seiner Beschreibung einbasich, und es ist sehr wahrscheinlich, dafs sie ein lactonartiges Anhydrid einer Oxyhydromuconsäure ist und ihr die Constitutionsformel :

zukommt (aber nicht die Formel, die sich in Beilstein's Handbuch **) findet). Nennt man jedoch die aus Schleimsäure

*) a. a. O. S. 274.

**) II. Aufl. 1886.

und Phosphorchlorid erhaltene chlorhaltige Säure $C_6Cl_2H_4O_4$ „Dichlormuconsäure“, so muß der Name „Muconsäure“ einer Säure

beigelegt werden.

Limpricht und Marquardt*) versuchten ferner zu der Säure $C_6H_8O_4$ zu gelangen, indem sie Dichlormuconsäure im zugeschmolzenen Rohr mit alkoholischem Kali erhitzen. Es trat jedoch vollständige Zersetzung ein und sie erhielten nur Oxalsäure und Essigsäure.

Es gelingt jedoch diese Säure darzustellen durch Behandeln von $\beta\gamma$ -Dibromadipinsäure mit alkoholischem Kali. $\beta\gamma$ -Dibromadipinsäure, nach Limpricht's Vorschrift gewonnen, wird in der gerade genügenden Menge heißen absoluten Alkohols gelöst und die wieder erkaltete Lösung mit etwas mehr als der berechneten Mengen einer alkoholischen Kalilauge von 22 pC. versetzt. Man kocht nun in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben auf dem Wasserbade etwa 5 bis 7 Minuten lang; das Brom wird leicht herausgenommen, und nach dieser Zeit muß eine aus dem dicken weißen Niederschlag im Kolben herausgenommene Probe mit Wasser verdünnt, angesäuert und mit Aether extrahiert eine bromfreie Säure geben. Anfangs wurde nun so weiter gearbeitet, daß der Kolbeninhalt, in Wasser gelöst, in einer Schale auf dem Wasserbade erwärmt wurde, unter Erneuerung des verdampften Wassers, bis kein Geruch nach Methylalkohol mehr wahrgenommen werden konnte. Darauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; es fiel die Muconsäure sogleich als weißes, äußerst feinkristallinisches Pulver aus. Dieses Verfahren gab aber äußerst schlechte Ausbeute, circa 25 pC. der Theorie. Es muß wohl

*) a. a. O. S. 261.

angenommen werden, daß bei der längeren Einwirkung des wässerigen Kalis eine flüchtige Säure entsteht.

Bessere Ausbeute giebt folgende Methode :

Ist die Säure durch das Kochen mit alkoholischem Kali bromfrei geworden, so läßt man erkalten und wäscht den aus muconsaurem Kalium und Bromkalium bestehenden dicken weißen Niederschlag mehrere Male mit absolutem Alkohol aus, saugt dann mit der Pumpe gut ab und läßt die Masse auf einen Thonteller gestrichen an der Luft trocknen. Man nimmt sodann in Wasser auf und fällt die Muconsäure durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure. Nach zwölfstündigem Stehen wird abfiltrirt und aus heissem, wenig verdünnten Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt so gegen 85 pC. der Theorie.

Die Muconsäure krystallisirt in sehr kleinen, moosartig verzweigten weißen Nadeln; im Capillarröhrchen erhitzt bräunen sie sich gegen 250°, sind aber bei 260° noch nicht geschmolzen. Sie ist die am schwersten lösliche Säure dieser Reihe von Verbindungen, 1 Th. braucht zur Lösung 5000 Th. kalten Wassers. In heissem Wasser ist sie nur wenig löslicher, ziemlich leicht löst sie sich jedoch in heissem Alkohol und heissem Eisessig.

0,1176 g gaben 0,2188 CO₂ und 0,0451 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₆ H ₆ O ₄	
C	50,70	50,74
H	4,22	4,26.

In Sodalösung entfärbt die Muconsäure Permanganatlösung augenblicklich; sie wird dadurch vollständig zerstört, denn, wird nach dem Stehenbleiben der rothen Farbe mit Bisulfitlösung und Schwefelsäure versetzt, so extrahirt Aether nichts mehr.

Silbersalz der Muconsäure.— Dampft man eine ammoniakalische Muconsäurelösung auf dem Wasserbade ein und versetzt

das in Wasser aufgenommene Ammoniumsalz mit der berechneten Menge Silbernitrat (in Wasser gelöst), so fällt sogleich das muconsaure Silber als ziemlich lichtbeständiger, weißer, käsiger Niederschlag aus.

0,1614 g Silbersalz gaben 0,0652 Ag.

	Berechnet für $C_6H_4O_4Ag_2$	Gefunden
Ag	60,4	60,2.

Das Kupfersalz fällt beim Vermischen einer Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupferacetat als blaugrüner, schwerer amorpher Niederschlag aus. Das Nickelsalz wird als ein apfelgrüner Niederschlag erhalten. Calcium-, Baryum- und Strontiumsalz zeigen in noch höherem Mafsstabe als die entsprechenden Salze der Hydromuconsäuren die Eigenthümlichkeit, in heißem Wasser schwerer löslich zu sein als in kaltem.

Muconsäuredimethyläther.

Der Methyläther wurde auf die gewöhnliche Weise aus Muconsäure und Phosphorchlorid dargestellt. Er fällt beim Uebergießen des Chlorides mit Holzgeist sofort aus und wird aus heißem Alkohol umkrystallisirt. Er scheidet sich in langen feinen, fächerförmig verzweigten Nadeln ab vom Schmelzpunkt 154°.

0,1118 g gaben 0,2315 CO_2 und 0,0613 H_2O .

	Berechnet für $C_8H_{10}O_4$	Gefunden
C	56,46	56,47
H	5,88	6,09.

Reduction der Muconsäure.

Waren die oben aufgestellten Behauptungen über die Constitution der Hydromuconsäuren richtig, so mußte die Muconsäure bei gemäßigter Reduction 2 Atome Wasserstoff anlagern unter Bildung der labilen $\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure. Dies ist in der That der Fall.

1 g Muconsäureäther wurde mit einer Lösung von 4 g Natronlauge in 15 g Wasser durch Erwärmen auf dem Wasserbade verseift. In eine kleine Pulverflasche gegossen und in Eiswasser gestellt, wurde die so erhaltene Lösung unter gutem Umschütteln mit Natriumamalgam in Portionen von 10 g versetzt. Anfangs ging die Reaction sehr rasch vor sich, als aber die vierte Portion Amalgam eingetragen war, wurde dieselbe äußerst träge, so daß man (nach 2 Stunden) annehmen konnte, die Reduction sei beendet. Es wurde in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und 12 mal mit Aether extrahirt. Der nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibende weißse Rückstand wurde in der eben nothwendigen Menge heißen Wassers gelöst, beim Erkalten schieden sich die langen weißen Prismen der labilen $\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure ab, sie schmolzen genau bei 195° .

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß die Muconsäure beim Kochen mit Natriumamalgam, unter intermediärer Bildung der stabilen $\Delta^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäure, 4 Wasserstoffatome anlagern und in die Adipinsäure übergehen würde, doch wurde dieser Versuch nicht ausgeführt.

Tetrabromadipinsäure.

Limpricht*) giebt an, er habe durch Erhitzen der Hydromuconsäure im Rohr mit Brom auf 100° eine Tetrabromadipinsäure in geringer Menge erhalten. Es scheint aber, daß er dieselbe nie ganz rein in Händen hatte, was aus einer sehr unbefriedigend stimmenden Analyse und besonders aus einer Angabe des Schmelzpunktes hervorgeht, die von mir nicht bestätigt werden kann.

Muconsäure addirt direct 4 Atome Brom und bildet damit Tetrabromadipinsäure :

*) a. a. O. S. 271.

Man übergießt kleine Mengen fein gepulverter Muconsäure mit Brom und läßt sie einen Tag lang unter der Einwirkung desselben. Dann schlämmt man mit Wasser an, entfärbt mit Schwefligsäurelösung und nimmt in Aether auf. Die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende, etwas gelblich krystallinische Masse wird in kochendem Wasser suspendirt und dann tropfenweise mit Alkohol bis zur Lösung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich die Tetrabromadipinsäure in kleinen, glänzenden, harten Blättchen ab. Nach Limpricht liegt der Schmelzpunkt der Verbindung bei 210 bis 211°; ich kann jedoch diese Angabe nicht bestätigen, denn bei einer ganzen Reihe von Versuchen, den Schmelzpunkt zu bestimmen, war das Resultat stets das, daß der Körper sich bei 230° zu bräunen anfängt und gegen 250° verkohlt.

0,1084 g mit Kalk verbrannt erforderten 9,43 cbcm $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}_4$	
Br	69,3	69,5.

Die Tetrabromadipinsäure ist schwer löslich, sowohl in kaltem wie in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem verdünnten Alkohol, in Eisessig und Aether.

Methyläther der Tetrabromadipinsäure.

Der Tetrabromadipinsäure-Methyläther kann auf die gewöhnliche Weise aus Tetrabromadipinsäure und Phosphorchlorid dargestellt werden. Zuerst erhält man beim Eingießen des Reactionsproductes von Holzgeist auf das Säurechlorid in Wasser ein schweres Oel; dasselbe wurde in Aether aufgenommen, es blieb aber nach dem Verdunsten des Aethers wiederum nur ein Oel zurück. Nach wochenlangem Stehen

im Vacuum über Schwefelsäure erstarrte es zu schönen, zu dicken Aggregaten vereinigten weißen Nadeln. Nach dem Abpressen des noch anhaftenden Oeles und dem Trocknen auf porösem Thon im Exsiccator zeigten sie den Schmelzpunkt 74° .

0,1553 g gaben 0,2375 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{10}Br_4O_4$	
Br	65,30	65,10.

Ueber Nitroäthylalkohol;

von *Robert Demuth* und *Victor Meyer*.

(Eingelaufen den 8. November 1889.)

Wie bereits in einer vorläufigen Notiz *) angegeben, beschäftigen wir uns seit längerer Zeit mit dem Studium des Nitroäthylalkohols und seiner Derivate. Diese Verbindung hatte der Eine von uns schon vor etwa vierzehn Jahren gelegentlich der Arbeiten über die Nitroalkylverbindungen erhalten, jedoch nicht rein zu gewinnen vermocht; auch war das chemische Verhalten dieses Körpers damals nicht studirt worden. Wir geben im Folgenden die Resultate der nunmehr durchgeführten Untersuchung:

Darstellung des Nitroweingeistes. — Wir gingen vom Glycoljodhydrin aus, welches wir mit einer geringen Modification nach der von Butlerow und Ossokin **) angegebenen Methode bereiteten. Je 25 g Aethylenchlorhydrin wurden mit 50 g fein gepulvertem Jodkalium zu einem dünnen Brei angerührt und unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 3529.

) Diese Annalen **144, 42.