

### 163. P. Bruck: Ueber Tetrolsäuredijodid und Acetylendicarbon- säuredijodid.

(Eingegangen am 30. März).

Wie Liebermann und Sachse<sup>1)</sup> zuerst hervorgehoben haben, zeichnen sich die ungesättigten Säuren mit dreifach gebundenem Kohlenstoff vor denen mit doppelter Kohlenstoffbindung durch ihre Fähigkeit aus, mit einem Molekül Jod leicht Additionsproducte zu geben<sup>2)</sup>. Wie mit Bezug auf diese Regel bereits früher die Acetylendicarbonsäure und die Propiolsäure<sup>3)</sup> — das Dijodid der letzteren war übrigens schon vordem durch Homolka und Stolz<sup>4)</sup> bekannt geworden —, so habe ich nun auch die Tetrolsäure in dieser Richtung geprüft und die Regel bestätigt gefunden.

Bijodcrotonsäure (Tetrolsäuredijodid),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CJ} : \text{CJ} \cdot \text{COOH}$ .

Zur Darstellung dieser Substanz verfährt man am besten so, dass man eine Lösung der Tetrolsäure in Chloroform, mit der berechneten Menge Jod versetzt, 6—8 Stunden im Rohr im Wasserbade erhitzt. Zusatz von Eisenjodür ist, wenn man in der Wärme arbeitet, nicht erforderlich. Man entfernt sodann etwas überschüssiges Jod mit etwas wässriger schwefliger Säure und krystallisirt nach dem Abdunsten des Chloroforms den Rückstand zweimal aus siedendem Wasser um. So erhält man die Bijodcrotonsäure in schönen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 125°, die übrigens sehr lichtempfindlich sind und daher im Dunkleexsiccator aufbewahrt werden müssen. Sie sind in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in Wasser schwer löslich, namentlich bei Zusatz von Mineralsäuren. Die exsiccatorrockne Substanz ergab:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_4\text{J}_2\text{O}_2$ .

Procente: C 14.24, H 1.19, J 75.07.

Gef. » » 14.01, » 1.22, » 75.36.

Bijodcrotonsäures Silber,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CJ} : \text{CJ} \cdot \text{COO Ag})$ , fällt beim Versetzen der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Bijodcrotonsäure mit Silbernitrat in Form atlasglänzender, federartig ausgezackter Blättchen. Dem Licht längere Zeit ausgesetzt, wird es gelb. Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Salzes ergab:

Ber. f.  $\text{C}_4\text{H}_3\text{J}_2\text{O}_2\text{Ag}$ .

Procente: Ag 24.32.

Gef. » » 23.90.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2588 u. 4112.

<sup>2)</sup> Sorbinsäure verbindet sich auch nach drei Monaten nicht mit Jod in Schwefelkohlenstoff; dies spricht für die Formel  $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}_2\text{H}$  von Fittig und gegen die von Beilstein (Lehrb. III. Aufl. Bd. I, S. 530) allerdings mit einem Fragezeichen versehene Formel:  $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}_2\text{H}$ .

Liebermann.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 4118, 25 503. <sup>4)</sup> Diese Berichte 18, 2284.

Bijodcrotonsäureäthylester,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CJ} : \text{CJ} \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5)$ .

2 g bijodcrotonsäures Silber wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodäthyl 2 Stunden im Rohr im Wasserbade erhitzt und das Reaktionsgemisch mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten blieb der Ester in Gestalt eines braunen Oels zurück, das durch Destillation mit Wasserdämpfen von schmierigen Verunreinigungen befreit wurde. Es wurde dann nochmals mit Aether aufgenommen und derselbe nach dem Trocknen mit Chlorcalcium abgedunstet. So gewonnen, stellt der Ester ein farbloses Oel dar, das selbst nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank noch nicht erstarrte. Bei dem Versuch, es zu destilliren, zersetzte es sich grösstentheils.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ .

Procente: J 69.31.

Gef. » » 69.04.

Bijodcrotonsäureamid,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CJ} : \text{CJ} \cdot \text{CONH}_2)$ .

2 g fein gepulverte Bijodcrotonsäure wurden mit  $1\frac{1}{2}$  g (1 Mol.) Phosphorpentachlorid in einem durch ein Chlorcalciumrohr gegen Luftfeuchtigkeit geschützten Kölbchen zusammengebracht. Sofort trat heftige Reaction ein und nach zwei Minuten war die ganze Masse verflüssigt. Nachdem das Reaktionsgemisch noch 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt war, wurde dasselbe nach vorheriger guter Kühlung in kaltes wässriges Ammoniak gegossen. Das dabei in schneeweissen Flocken ausgefallene Amid wurde dann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in glänzenden, verfilzten Nadeln gewonnen. Diese schmolzen nach vorheriger Bräunung bei  $175-176^\circ$  unter gänzlicher Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_8\text{ONH}_2$ .

Procente: J 75.38.

Gef. » » 74.92.

Zersetzung der Bijodcrotonsäure und ihres Silbersalzes mit Wasser.

Erhitzt man Bijodcrotonsäure 3—4 Stunden mit Wasser im Einschmelzrohr auf  $130^\circ$ , so bildet sich unter Kohlensäureabspaltung ein dunkelbraunes Oel, das theilweise schon nach längerem Stehen im Rohr erstarrte, beim Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben gänzlich in feste Form überging. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte es in hübschen glänzenden Blättchen, die den Schmp.  $64^\circ$  zeigten. Die Analyse erwies die Substanz als das von Liebermann<sup>1)</sup> durch Addition von Jod an Jodallylen dargestellte Trijodpropylen, auf das auch die übrigen Eigenschaften stimmen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 135; 126.

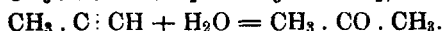
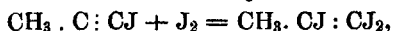
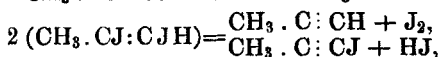
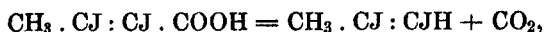
Analyse: Ber. für  $C_3J_3H_3$ .

Procente: C 8.60, H 0.72, J 90.68.

Gef. » » 8.61, » 1.29, » 89.58, 90.05,

Die vom Trijodpropylen abfiltrirte wässerige Lösung enthielt Aceton.

Der Verlauf der Reaction lässt sich so erklären, dass zunächst durch Kohlensäureabspaltung Allylendijodid entsteht, von dem ein Theil ein Molekül Jod, ein anderer ein Molekül Jodwasserstoff verliert. Das so entstandene Jodallylen bildet mit dem frei gewordenen Jod Trijodpropylen, während das Allylen sich mit einem Molekül Wasser zu Aceton vereinigt.



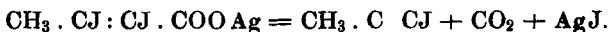
In glatterer Weise als die freie Dijodcrotonsäure zersetzt sich deren Silbersalz mit Wasser. Schon bei längerem Stehen mit Wasser, sehr schnell beim Kochen damit, tritt durch Jodsilberabscheidung unter Kohlensäureentwicklung Gelbfärbung ein. Dabei macht sich der charakteristische Geruch nach Jodallylen bemerkbar, welches beim Abtreiben mit Wasserdampf als ein farbloses Oel übergeht, das die von Liebermann angegebenen Eigenschaften besitzt. Um dasselbe in eine charakteristischere und zur Identificirung geeignetere Form zu bringen, wurde dasselbe durch Zusammenbringen mit einem Molekül Jod in Schwefelkohlenstofflösung in Trijodyropylen<sup>1)</sup> verwandelt. Dasselbe zeigte den richtigen Schmelzpunkt  $64^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_3H_3J_3$ .

Procente: J 90.68.

Gef. » » 89.98.

Die Zersetzung des bijodcrotonsäuren Silbers verläuft daher glatt nach der Gleichung:



Dies bestätigte auch noch die Wägung des ausgeschiedenen Jodsilbers.

Analyse: Ber. Procente: AgJ 52.82.

Gef. » » 52.39.

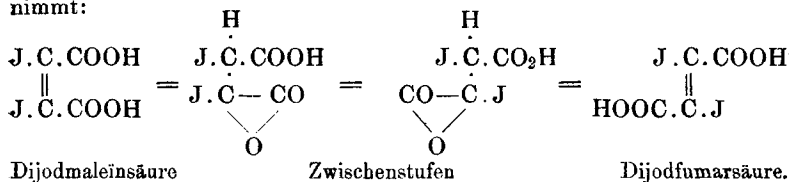
Von dem Acetylcyclocarbonsäuredijodid hatte ich es in der betreffenden Abhandlung unentschieden gelassen, ob ihm die fumaröide oder maleinöide Form zukomme. Zwar scheiterten die Versuche, die Entscheidung direct durch Resubstitution der Jodatome durch Wasser-

<sup>1)</sup> a. a. O.

stoff herbeizuführen, da Natriumamalgam auf Acetylendicarbonsäuredijodid in alkoholischer Lösung ebenso wenig wie in wässriger Lösung einwirkt, und die Reduction mit Zinkstaub und 50procentiger Essigsäure und mit Natriumamalgam in wässriger Lösung bei 30—40° nur Schmierer lieferte; aber das sonstige Verhalten des Acetylendicarbonsäuredijodids macht vorläufig seine Ableitung von der Fumarsäure wahrscheinlich. Es konnte nämlich durch keines der Mittel, die sonst eine Umlagerung der maleinöiden Form in die fumaröide hervorrufen, wie mehrstündiges Erwärmen auf 160°, Stehenlassen der Substanz in mit Bromwasserstoff gesättigter wässriger Lösung, Erwärmen der Ester des Acetylendicarbonsäuredijodids mit Jod, irgend welche Veränderung an demselben hervorgebracht werden.

Auch das für die Maleinsäure so charakteristische Verhalten der leichten Anhydridbildung fehlt dem Acetylendicarbonsäuredijodid. So reagirt das Säurechlorid desselben bei 80—90° mit Bleioxyd oder Bleinitrat noch nicht, während bei 100° bereits durchgreifende Zersetzung der Substanz unter Entwicklung von Joddämpfen eintritt.

Nach Wislicenus' Theorie sollte man allerdings erwarten, bei der Addition von Jod an Acetylendicarbonsäure Dijodmaleinsäure zu erhalten. Das Entstehen von Dijodfumarsäure liesse sich aber wohl so erklären, dass bei den Bedingungen ihrer Bildung — im Rohr bei 100° — Umlagerungen eintreten, wie sie Liebermann<sup>1)</sup> bei dem Uebergang von Allosäuren in die stabileren Isomeren überhaupt annimmt:



Dijodfumarsäuredimethylester,  $(\text{CO}_2\text{CH}_3 \cdot \text{CJ} : \text{CJ} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)$ .

Derselbe wurde durch zweistündiges Erhitzen des dijodfumar-sauren Silbers mit Methyljodid im Einschmelzrohr auf dem Wasserbade erhalten. Das Reactionsproduct wurde mit Aether extrahirt, und der nach dem Abdunsten verbleibende Rückstand mehrmals aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt. Der Ester scheidet sich dabei in farblosen, stark glänzenden Nadeln vom Schmp. 126° aus.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{O}_4\text{J}_2\text{H}_6$ .

Procente: C 18.23, H 1.53, J 64.05.

Gef. » » 18.11, » 1.73, » 64.48.

Dijodfumarsäureäthylester,  $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CJ} : \text{CJ} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ , in analoger Weise aus dijodfumarsaurem Silber und Aethyljodid erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2513.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in glänzenden, centimeterlangen, farblosen Nadeln vom Schmp.  $88.5^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_8O_4J_2H_{10}$ .

Procente: C 22.69, H 2.36, J 59.81.

Gef. » » 22.98, » 2.65, » 59.53.

Dijodfumarsäurediphenylester,  $(CO_2C_6H_5 \cdot CJ : CJ \cdot CO_2C_6H_5)$ .

Zu seiner Darstellung wurde das Dijodfumarsäurechlorid (s. u.) mit der molecularen Menge fein gepulverten, trocknen Natriumphenolats  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflusskühler digerirt, die Benzollösung nach dem Filtriren abgedampft und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält den Diphenylester so in seideglänzenden, fein verfilzten Nadelchen. Dieselben schmelzen bei  $127^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{16}O_4J_2H_{10}$ .

Procente: C 36.98, H 1.93, J 48.75.

Gef. » » 36.78, » 2.21, » 48.59.

Dijodfumarsäurechlorid,  $COCl \cdot CJ : CJ \cdot COCl$ .

Die Dijodfumarsäure reagirt mit Phosphorpentachlorid bereits in der Kälte. Zur Darstellung des Säurechlorids bringt man allmählich  $2\frac{1}{2}$  Mol. Phosphorpentachlorid zu 1 Mol. Dijodfumarsäure und erwärmt das Gemisch noch eine Stunde auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten giesst man das Reactionsproduct in Eiswasser und rührt einige Minuten bis zum Erstarren des Säurechlorids kräftig durch. Die Substanz wird nach dem Filtriren auf poröses Porcellan gestrichen ins Vacuum gebracht, wobei sie schon fast rein zurückbleibt, und dann noch mehrmals durch Umkrystallisiren aus Benzol und Abpressen zwischen Fliesspapier gereinigt. Bei recht langsamem Verdunsten des Benzols erhält man die Verbindung in grammschweren, längsgestreiften, schiefwinkligen Plättchen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $49^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_4O_2J_2Cl_2$ .

Procente: Cl 17.57, J 62.63.

Gef. » » 17.14, » 62.67.

Dijodfumarsäurediamid,  $CONH_2 \cdot CJ : CJ \cdot CONH_2$

bildet sich beim Eintragen des Dijodfumarsäurechlorids in gut gekühltes wässriges Ammoniak. Dabei fällt das Amid als farbloses, amorphes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

Bei  $210^{\circ}$  tritt unter Entwicklung von Joddämpfen Zersetzung ein. Die Substanz wurde, nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, zur Analyse gebracht.

Analyse: Ber. für  $C_4O_2J_2N_2H_4$ .

Procente: N 7.67.

Gef. » » 8.09.

**Dijodfumarsäuredianilid,**  
 $[\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CJ} : \text{CJ} \cdot \text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)]$ .

Die Verbindung fällt beim Zusammengiessen der ätherischen Lösungen des Säurechlorids und Anilins in weissen, amorphen Flocken. Die Reaction ist so heftig, dass der Aether dabei ins Sieden geräth. Von dem mitgefallenen salzsauren Anilin wird es leicht durch Auswaschen mit heissem Wasser befreit und kann dann durch Lösen in etwa 500 Th. siedenden Alkohols und Ausfällen mit Wasser in mikroskopischen Nadelchen erhalten werden. Dieselben zersetzen sich bei 230°. Die Substanz ist in Alkohol schwer löslich, in Wasser, Benzol, Chloroform unlöslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{O}_2\text{J}_2\text{O}_2\text{H}_{12}$ .

Procente: C 37.28, H 2.37, J 48.93.

Gef. » » 37.23, » 2.50, » 48.70.

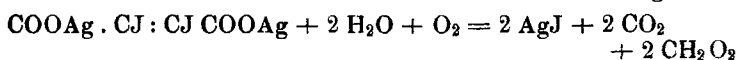
Die Stickstoffbestimmungen gaben wegen der schweren Verbrennbarkeit der Substanz stets zu geringe Werthe.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{O}_2\text{J}_2\text{O}_2\text{H}_{12}$ .

Procente: N 5.41,

Gef. » » 3.42, 4.64.

Zum Schluss erwähne ich noch, dass sich das Silbersalz der Dijodfumarsäure beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung:



in Jodsilber, Kohlensäure und Ameisensäure zersetzt.

Trocken erhitzt, verpufft es bei 140° unter Abscheidung von Jodsilber, Kohle (Russ) und Kohlensäure.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

**164. Siegfried Litthauer: Ueber substantive Baumwollfarbstoffe aus Diamidophenanthrenchinon.**

(Eingegangen am 30. März.)

Seit der Entdeckung, dass das Benzidin kräftig substantive Baumwollfarbstoffe liefert, sind die Derivate desselben Gegenstand eingehendster Untersuchung gewesen. Die hierbei gemachten Beobachtungen führten zu der Regel, dass *m*-substituirte Benzidine Azofarbstoffe geben, die eine nur geringe oder gar keine Affinität zur Baumwollfaser besitzen<sup>1)</sup>. Dieser Satz erfuhr seine erste Einschränkung durch die Entdeckung der Sulfonazurine<sup>2)</sup>, werthvoller substantiver Farbstoffe, die sich vom Benzidinsulfon ableiten. In gleicher Weise

<sup>1)</sup> Friedländer, Fortschritte der Theerfabrikation 1877—87, S. 494.

<sup>2)</sup> P. Griess und C. Ginsberg, diese Berichte 22, 2459.