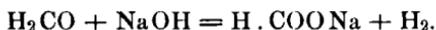


Wasserstoffentwicklung unter mässiger Selbsterwärmung auf. Dem Wasserstoff ist weder Kohlenoxyd noch irgend ein anderes kohlenstoffhaltiges Gas beigemischt. Gleichzeitig bildet sich ameisensaures Natron:



Mit keinem andern Metalloxyd konnte ich diese Erscheinung hervorgerufen. Quecksilberoxyd wird sofort zu Metall reducirt, aber keine Spur von Gas tritt während oder nach dieser Reaction auf.

Offenbar wird bei jenem Vorgange zuerst metallisches Kupfer in äusserst feiner Vertheilung gebildet und dieses wirkt durch einen specifischen Schwingungszustand so auf den Formaldehyd ein, dass dadurch der Verlauf der Zersetzung modificirt wird. Das aus Kupfervitriol durch Zink abgeschiedene Kupferpulver wirkt weit langsamer als jenes; auch Platinschwarz wirkt nur in äusserst schwachem Grade ähnlich. Dass aus Kupferlösungen durch concentrirtes Formaldehyd Metall abgeschieden werden kann, zeigt sich besonders bei Anwendung der Fehling'shen Lösung; manchmal bildet sich hierbei ein schöner Kupferspiegel.

Als katalytische Wirkung mag noch angeführt werden, dass Hydroxylamin, welches sich bekanntlich im freien Zustand in verdünnter Lösung nur langsam zersetzt in Stickstoff, Ammoniak und Wasser, diese Zersetzung sehr energisch erfährt, wenn neben etwas Natroulauge noch Platinschwarz zugegen ist.

31. B. S. Burton und H. von Pechmann: Ueber die Einwirkung von Chlorphosphor auf Acetondicarbonsäureäther.

(Eingegangen am 18. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht, einen Beitrag zur Kenntniss der mehrfach ungesättigten Säuren der Fettreihe zu liefern, haben wir das Reactionproduct von Chlorphosphor auf Acetondicarbonsäureäthyläther und die daraus durch Abspaltung von Chlorwasserstoff entstehenden Säuren zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Dieselbe hat ergeben, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid der Acetondicarbonsäureäther wahrscheinlich in eine zweifachgechlorte Verbindung:



verwandelt wird, welche spontan Salzsäure abspaltet und in den Aether einer chlorärmeren Säure:



übergeht. Wir sprechen dieselbe als β -Chlorglutaconsäure sowohl auf Grund ihrer Entstehungsweise als auch desshalb an, weil sie durch Reductionsmittel analog der Glutaconsäure von Conrad und Guthzeit¹⁾ in Glutarsäure



verwandelt wird. Aus der β -Chlorglutaconsäure bildet sich bei weiterem Austritt von Chlorwasserstoff eine neue, zweibasische Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4$, für welche wir den Namen Glutinsäure wählen. Je nachdem das Chloratom der einfachgechlorten Säure mit Wasserstoff der Methin- oder der Methylengruppe austritt, sind für die Constitution dieser Säure die zwei Möglichkeiten in's Auge zu fassen, welche durch die Formeln

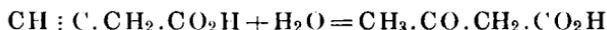
- I. $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ und
- II. $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} \equiv \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$

ausgedrückt werden. Wir hegten die Hoffnung, zu einer nach der Formel I zusammengesetzten Substanz, mithin zu einem Homolog der Acetylendicarbonsäure zu gelangen und beabsichtigten in diesem Falle daraus durch Kohlensäureabspaltung eine homologe Propargylsäure



zu gewinnen, welche dann nach der Glaser'schen von v. Baeyer²⁾ verbesserten Methode durch Oxydation ihrer Kupferverbindung zum Aufbau einer längeren Kohlenstoffkette verwerthet werden sollte.

Durch das Studium der Glutinsäure wurde unsere Zuversicht, in dieser Verbindung eine homologe Acetylendicarbonsäure zu besitzen, zwar nicht getäuscht. Sie theilt mit der letzteren die Eigenschaft, beim Kochen mit Wasser, namentlich in Form ihres sauren Kalisalzes in eine einbasische Säure überzugehen, welche, ähnlich der Propargylsäure eine eigelbe Kupferverbindung giebt und die muthmaassliche Zusammensetzung $\text{CH} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ besitzt. An den experimentellen Schwierigkeiten, uns in den Besitz grösserer Mengen dieser Substanz zu setzen, scheiterte indessen bis jetzt ihre nähere Untersuchung sowie die Möglichkeit ihrer synthetischen Verwerthung in dem oben ange deuteten Sinne. Sie besitzt auffallender Weise die Neigung, unter den Bedingungen ihrer Entstehung die Elemente des Wassers aufzunehmen und in Acetylessigsäure, beziehungsweise deren Spaltungsproducte, Aceton und Kohlensäure, überzugehen. Diese Metamorphose erfolgt nach der Gleichung



und erinnert an die von Friedel und Balsohn³⁾ entdeckte Ver-

¹⁾ Ann. Chem. 222, 254.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 675, 2269.

³⁾ Bull. soc. chim. [2] 35, 54.

wandlung des Phenylacetylen in Acetophenon und die von v. Baeyer¹⁾ angegebene Bildungsweise des Benzoylessigäthers aus Phenylpropion säureäther.

In theoretischer Beziehung muss schliesslich darauf hingewiesen werden, dass die Entstehung der Glutinsäure auf's Neue für die Wahrscheinlichkeit spricht, dass ein Kohlenstoffatom nicht, wie es Formel II ausdrückt, gleichzeitig mit zwei anderen Kohlenstoffen durch doppelte Bindungen vereinigt sein kann.

β -Chlorglutaconsäure $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}:\text{C}.\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$.

Zur Darstellung dieser Säure giesst man 50 g reinen Acetondicarbon säureäther nach und nach auf 160 g Phosphorpentachlorid, wobei ohne bedeutendere Temperaturerhöhung eine lebhaft Reaction eintritt, die sich durch Erhitzen auf dem Wasserbade rasch zu Ende führen lässt. Trägt man nach einiger Zeit das Reactionsproduct allmählich in kaltes Wasser ein, so scheidet sich ein schweres, tiefgefärbtes Oel ab, welches der Flüssigkeit durch mehrmaliges Schütteln mit Aether entzogen wird. Diese Auszüge werden gut mit Wasser gewaschen und hinterlassen nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels ein dickliches Oel, aus welchem der Aether der β -Chlorglutaconsäure rein gewonnen werden kann. Wir haben indessen davon Umgang genommen und den Rohäther durch zwei bis dreistündiges Kochen mit der 20—25fachen Menge concentrirter Salzsäure direct verseift. Dampft man hierauf nach Trennung von geringen Mengen harziger Abscheidungen auf ein kleines Volum ein, so erstarrt der Rückstand zu einer wenig gefärbten, weichen Krystallmasse, welche nach dem Absaugen der Mutterlauge auf porösen Platten getrocknet wird. Durch Waschen mit kaltem Benzol und Behandlung mit Thierkohle in ätherischer Lösung erhält man ein rein weisses, krystallinisches Product, welches 50—60 pCt. der theoretischen Ausbeute beträgt.

Zur Analyse wurde die Substanz aus einem Gemenge von Aether und Chloroform umkrystallisirt.

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_5\text{ClO}_4$	Gefunden
C 36.5	36.5 pCt.
H 3.0	3.2 »
Cl 21.6	21.6 »

Die Säure schmilzt bei 129° zu einer klaren Flüssigkeit, die bei 170° anfängt, sich dunkler zu färben. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Chloroform und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in gruppirten, weissen Nadeln; unlöslich in kaltem Benzol, scheidet sie sich aus kochendem Benzol in Blättchen ab. Bleiacetat und Silbernitrat geben in einer mit Alkali neutralisirten

¹⁾ Diese Berichte XV, 2705.

Lösung der Säure weisse Niederschläge. Durch Behandlung mit Essigsäure und Zinkstaub entsteht eine bei 132° , dem Schmelzpunkt der Glutaconsäure, schmelzende Säure, welche im Gegensatz zu den über die letztere vorliegenden Angaben bei höherer Temperatur sich unter Gasentwicklung zersetzt. Durch Natriumamalgam wird die Chlorglutaconsäure in Glutarsäure übergeführt.



Die Verwandlung der Chlorglutaconsäure in Glutinsäure unter Abspaltung von Chlorwasserstoff verläuft am besten, wenn man die alkoholische Lösung von je 5 g (1 Mol.) der gechlorten Säure allmählich und unter Umschütteln in eine vorher auf $50\text{--}60^{\circ}$ erwärmte ungefähr 5procentige alkoholische Kalilösung, die etwas mehr als die berechnete Menge (3 Mol.) Kali enthält, tropfen lässt. Nachher erhält man noch kurze Zeit bei der angegebenen Temperatur, filtrirt von dem abgeschiedenen Krystallpulver, einem Gemenge von Chlorkalium und glutinsauerm Kalium, ab, wäscht mit Alkohol und trocknet. Man vereinigt mehrere solcher Portionen, versetzt mit einem grossen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure und entzieht der Flüssigkeit durch mehrmaliges Schütteln mit Aether die Glutinsäure. Die stark concentrirte ätherische Lösung erstarrt beim Stehen an der Luft zu einer Krystallmasse, die auf poröse Platten aufgetragen und nach dem Auswaschen mit warmem Benzol aus Aether-Chloroform umkrystallisirt wird. Man erzielt eine Ausbeute, welche $30\text{--}40$ pCt. der Theorie beträgt.

	Berechnet	Gefunden
C	46.9	47.1 pCt.
H	3.1	3.4 »

Die Glutinsäure ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in gruppirten feinen Nadeln, welche bei $145\text{--}146^{\circ}$ unter Kohlensäureentwicklung und Bräunung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Chloroform und Benzol. Bei längerem Aufbewahren zersetzt sie sich. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung findet Kohlensäureentwicklung statt. Erhitzt man eine Auflösung des sauren Kaliumsalzes, so wird ebenfalls Kohlensäure abgespalten, während sich gleichzeitig Acetongeruch bemerkbar macht. Digerirt man dieses Salz mit Kupferoxydul und erwärmt die filtrirte, grünliche Lösung auf $70\text{--}80^{\circ}$, so entsteht ein eigelber, beim Erhitzen für sich lebhaft abbrennender Niederschlag, in welchem wohl die Kupferverbindung der einbasischen, der Propargylsäure homologen Säure $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$ vorliegt. Aetherische Bromlösung und Jod-Jodkaliumlösung werden durch die Glutinsäure entfärbt unter Bildung leicht krystallisirender Additionsproducte.

Die Basicität der Glutinsäure wurde analytisch bestätigt und zwar einerseits durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge — eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_5H_4O_4$ verlangt zur Bildung des normalen Salzes

	Berechnet	Gefunden
KOH	87.5	87.6 pCt. —

andererseits durch Untersuchung des

Bleisalzes $C_5H_2O_4Pb$,

welches aus einer Lösung des neutralen Kalisalzes durch Bleiacetat als weisser Niederschlag gefällt wird.

	Berechnet	Gefunden
Pb	62.2	62.3 pCt.

Das Baryumsalz krystallisirt aus concentrirter Lösung in feinen, wasserhaltigen Nadeln. das Kaliumsals bildet lange flache, ebenfalls wasserhaltige Nadeln. das Silbersalz ist ein auch im Dunkeln sich rasch schwärzender Niederschlag, ein krystallisirendes Kupfersalz erhält man durch Digestion der Säure mit Kupfercarbonat.

32. Theodor Heidelberg: Ueber Ortho- und Paramonochlor-dimethylanilin.

(Eingegangen am 18. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Hinblick auf die Darstellung chlorirter Farbstoffe¹⁾ mit Zuhülfenahme der Monochlordimethylaniline habe ich letztere dargestellt. Von den möglichen drei Isomeren ist nur das von Staedel²⁾ beschriebene Metachlordimethylanilin bekannt. Krell³⁾ erhielt durch Einleiten von Chlor in Dimethylanilin Mono-, Di- und Trichlordimethylaniline, deren Trennung er jedoch nicht näher angiebt. Das von Krell beschriebene Monochlordimethylanilin vom Siedepunkt 212° dürfte wohl ein Gemisch der drei möglichen Monochlorerivate sein, da es weder mit dem von Staedel beschriebenen Metachlordimethylanilin, noch mit der unten beschriebenen Ortho- oder Paraverbindung übereinstimmt.

¹⁾ Siehe die Mittheilung von K. Heumann und Th. Heidelberg, diese Berichte XIX, 1989.

²⁾ Diese Berichte XVI, 32.

³⁾ Diese Berichte V, 872.