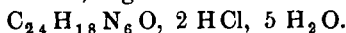


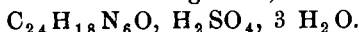
Einwirkung von Eisenchlorid auf Orthodiamidobenzol kurz mitzutheilen.

Das Produkt der Reaction ist das salzsaure Salz einer neuen Base, welcher die Formel  $C_{24}H_{18}N_6O$  zukommt. Die Vermuthung von Griess <sup>1)</sup>, ihre Zusammensetzung entspreche der Formel  $C_{12}H_{10}N_4$ , ist demnach nicht richtig.

Die Analyse des salzsauren Salzes, wie es beim Vermischen einer salzsauren Lösung von Orthodiamidobenzol mit einer Lösung von Eisenchlorid erhalten wird, ergab die Zusammensetzung



Mit Schwefelsäure giebt die Base verschiedene Salze; bis jetzt habe ich nur das neutrale rein dargestellt; es hat die Formel



Göttingen, im November 1879.

#### 556. E. Bandrowski: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Acetylendicarbonsäure.

[Mittheilung aus dem anal. Laborat. der k. k. Staatsgewerbeschule zu Krakau. (Eingegangen am 19. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)]

Die Acetylendicarbonsäure wird durch Wasserstoff aus Natriumamalgam leicht in Bernsteinsäure verwandelt. Das Reductionsprodukt gab beim Verbrennen:

Die Formel  $C_4H_6O_4$  verlangt

C	40.21	40.67
H	5.34	5.08.

Ausserdem zeigte es auch alle Eigenschaften der Bernsteinsäure.

Von den Salzen der Säure wurden folgende untersucht:

Das Kupfersalz,  $C_4O_4Cu + 3H_2O$ , wurde dargestellt durch Neutralisiren einer kalten, wässerigen Säurelösung mit Kupfercarbonat und langsames Abdampfen über Schwefelsäure. Das Salz bildet blaue, stark glänzende, harte Blättchen, die in kaltem Wasser sich schwer lösen, in heissem aber gänzlich zersetzt werden. Es ist auch bei gewöhnlicher Temperatur unhaltbar; namentlich wenn es längere Zeit an der Luft oder unter dem Exsiccator verbleibt. Die blaue Farbe verschwindet allmählich, wogegen eine braune und zuletzt braunschwarze hervortritt. Das Salz ergab an

obige Formel verlangt

Cu	28.52	28.93.
----	-------	--------

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 202.

An Interesse gewann auch das Silbersalz, dessen leichte Zersetzbarkeit in der vorigen Mittheilung<sup>1)</sup> besonders betont wurde. Als Belag zu dieser Angabe mag vorläufig das interessante Verhalten des Silbersalzes gegen Salpetersäure angeführt werden.

Wenn man das frisch gefällte Silbersalz mit etwas concentrirter Salpetersäure übergiesst, so wird es im ersten Momente klar gelöst; bald jedoch, namentlich beim Erwärmen, stellt sich eine heftige Oxydation ein, es entweichen braune Dämpfe von Untersalpetersäure, und gleichzeitig bildet sich ein weisser Niederschlag von Silbercyanid. In der Lösung befand sich Silbernitrat.

Diese Reaction wird noch näher untersucht werden.

Dibromacetylendicarbonsäure,  $C_4H_2Br_2O_4$ .  
(Dibromfumarsäure.)

Acetylendicarbonsäure verbindet sich leicht mit Brom. Wird eine wässrige Lösung der Säure mit (einem Molekül entsprechender Menge) Brom geschüttelt, so erwärmt sich die Flüssigkeit, und das Brom verschwindet. Zuletzt befindet sich am Boden des Gefässes in geringer Menge ein gelblicher, klebriger Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt und in Aether gelöst. Neben gelblichen, süsslich riechenden Tropfen kamen auch überaus kleine, nadelförmige Kryställchen zum Vorschein. Die Tropfen waren Bromoform, was leicht an dem süsslichen Geruch und durch die scharfe Isocyanürreaction nachzuweisen war. — Der krystallinische Körper war unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, doch war derselbe in zu geringer Menge vorhanden, um auf irgend welche Weise näher untersucht werden zu können.

Das Filtrat vom Niederschlage wurde gewöhnlich, um jede Temperaturerhöhung zu vermeiden, über Schwefelsäure langsam verdampft. Es verblieb zuletzt eine weisse Masse, die aus kleinen, warzenförmig vereinigten Krystallen bestand. Nebenbei waren manchmal ganz bedeutende Mengen von Bromwasserstoff bemerkbar. — Die Masse wurde abgepresst und 1 bis 2 Mal aus kaltem Wasser umkrystallisirt. Man bekam zuletzt gut ausgebildete, bis  $\frac{1}{2}$  cm lange, durchsichtige Krystalle, welche sich äusserst leicht in Alkohol und Aether lösen. Gegen  $217^{\circ}$  fängt die Substanz an sich zu schwärzen, bei  $219$ — $220^{\circ}$  schmilzt sie unter theilweiser Zersetzung. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

C	17.60	17.93	17.53	17.56	17.52
H	0.96	0.86	1.03	0.95	1.06
Br	58.33	58.09	58.19	58.53	58.26.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 888.

Alle diese Zahlen stimmen mit der Formel einer Dibromacetylen-dicarbonsäure,  $C_4H_2Br_2O_4$ , welche verlangt:

C 17.56

H 0.73

Br 58.39.

Es wurden weiter das Silber- und Bleisalz untersucht.

Das Silbersalz,  $C_4Br_2O_4Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$ , fällt aus der wässrigen Lösung der Säure als körniger, weisser Niederschlag, der jedoch aus kleinen Nadeln besteht und explodirt heftig beim Erhitzen:

Gefunden Die Formel  $C_4Br_2O_4Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$  verlangt

Ag 43.42

43.46.

Das Bleisalz,  $C_4Br_2O_4Pb$ , fällt nach dem Vermischen concentrirter Lösungen der Säure und Bleiacetat langsam in kurzen, in Wasser ziemlich löslichen Nadeln. Verdünnte Säurelösungen werden nicht gefällt. Das Salz verbrennt ohne Explosion.

Gefunden obige Formel verlangt

Pb 43.09

43.22.

Eine Säure von der Formel  $C_4H_2Br_2O_4$  hat schon Kekulé als Bibrommaleinsäure<sup>1)</sup> nebst dem Silber- und Bleisalz beschrieben. Meine Säure unterscheidet sich sowohl als solche, als auch in ihren Salzen ganz scharf von der Kekulé'schen. Beide sind isomer. Die Isomerie schien hier von derselben Art zu sein, wie bei der Fumar- und Maleinsäure. Diese Analogie bewog mich, das Verhalten meiner Säure beim Erhitzen zu prüfen, namentlich war es die Frage, ob die beiden isomeren Säuren nicht in einander übergeführt werden können, was, wie Fittig in seinen schönen Untersuchungen über ungesättigte Säuren<sup>2)</sup> dargethan, in der Fumar- und Maleinsäurereihe durchweg der Fall zu sein scheint.

Einige Gramme der Dibromacetylendicarbonsäure wurde in einer kleinen Retorte destillirt. Gegen  $230^{\circ}$  entwickelten sich Bromwasserstoffdämpfe, und nebenbei destillirte ein Körper, der in der Vorlage langsam erstarrte. Das Produkt wurde abgepresst und aus Wasser vielfach umkrystallisirt, konnte jedoch nicht in reinem Zustande erhalten werden. Es schmolz gegen  $108^{\circ}$  und zeigte sonst alle Eigenschaften der Kekulé'schen Bibrommaleinsäure.

Mit Bleiacetat gab seine sogar sehr verdünnte Lösung einen in Wasser unlöslichen, aus kleinen, nadelförmigen Krystallen bestehenden Niederschlag, der beim Erhitzen explodirte. Derselbe wurde über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet; bei der Analyse wurde

Gefunden die Formel  $C_4Br_2O_4Pb$  verlangt

Pb 42.79

43.21

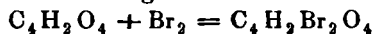
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 130, 3.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 195, 56.

Auch konnte kein Krystallwasser nachgewiesen werden. Das Salz hätte also die Formel  $C_4Br_2O_4Pb$ , wogegen Kekulé für seine Säure das Bleisalz als  $C_4Br_2O_4Pb + H_2O$  beschreibt.

Trotz dieses Unterschiedes, der sich wahrscheinlich ausgleichen lassen wird, bin ich geneigt, das Destillationsprodukt der Dibromacetylendicarbonsäure als Bibrommaleinsäure anzusehen. Somit wäre die Dibromacetylendicarbonsäure gemäss den Ansichten Fittig's „Bibromfumarsäure“ zu nennen.

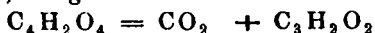
Es wurde weiter das zweite mögliche Aditionsprodukt der Acetylendicarbonsäure, nämlich die Tetrabrombernsteinsäure zu erhalten gesucht, doch ohne Erfolg. — Die Bildung geringer Mengen von Bromoform, Bromwasserstoff und des krystallinischen, in Wasser unlöslichen Körpers beweisen zur Genüge, dass die Einwirkung von einem Molekül Säure nur zum grössten Theile nach der Gleichung:



verläuft. Nebenbei findet auch eine Nebenreaction statt; dieselbe erstreckt sich bis zur theilweisen Oxydation der schon gebildeten Dibromsäure. Und in der That entwickeln sich ganz enorme Mengen von Bromwasserstoff, wenn Brom im Ueberschusse angewendet wird; dasselbe verschwindet zuletzt nur langsam, und die Ausbeute an der Dibromsäure ist bedeutend geringer.

Man kann also als wahrscheinlich annehmen, dass die Dibromacetylendicarbonsäure durch Brom weiter oxydirt und zuletzt vollkommen zerstört wird. Doch will ich die Vermuthung noch experimentell durchführen.

Von den Eigenschaften der Acetylendicarbonsäure verdient vor allen eine eingehende Beachtung ihre Zersetzbarkeit, die sogar allen ihren Salzen anhaftet. — Die Bedingungen, unter welchen und in welcher Weise die Säure sammt Salzen zersetzt wird, bilden den Gegenstand meiner jetzigen Untersuchungen. — Vorläufig beschäftigt mich das Verhalten der Acetylendicarbonsäure beim gelinden Erwärmen mit Wasser. Sie wird dabei unter Kohlensäureabspaltung zersetzt, welcher Process sogar quantitativ verfolgt werden kann. In zwei aufeinander folgenden Versuchen erhielt ich an Kohlensäure 35.72 und 37.19, also Zahlen, die ganz nahe der nach der Gleichung



verlangten, nämlich 38.59, liegen. Die zurückgebliebene Lösung hinterliess beim langsamen Verdampfen über Schwefelsäure einen körnigen, gut krystallisirten Rückstand, der gegen  $145^0$  schmilzt, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist und gut krystallisirte

Salze liefert. Ob diese Säure von der Formel  $C_3H_2O_2$  eine Propargylsäure oder ein Condensationsprodukt ist, werden wohl meine weiteren Versuche lehren.

Krakau, im November 1879.

### 557. A. W. Hofmann: Nachträgliches über Pittakall und Eupittonsäure.

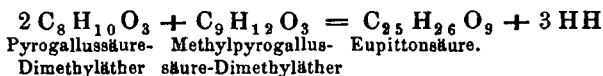
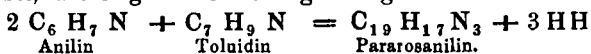
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXIII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Im Anschluss an eine Untersuchung über die Methylpropygallassäure und über die Bildung des Pittakalls<sup>1)</sup>, welche ich der Gesellschaft im Laufe des verflossenen Sommers vorgelegt habe, sind noch einige weitere Versuche angestellt worden. Da ich nicht weiss, ob es mir gegönnt sein wird, auf die dort beschriebenen Verbindungen eingehend zurückzukommen, so möge, was neuerdings noch nachträglich beobachtet worden ist, hier anhangsweise Platz finden.

#### *Zusammensetzung der Eupittonsäure.*

In der, eben citirten Abhandlung wurde die Ansicht ausgesprochen, dass die Bildung der Eupittonsäure eine derjenigen des Pararosanilin analoge sei, wie folgende Gleichungen zeigen:



Diese Ansicht gründete sich einerseits auf die schon früher von Hrn. Liebermann<sup>2)</sup> sowohl als von mir selbst<sup>3)</sup> ermittelte Zusammensetzung der genannten Säure, andererseits auf die directe Synthese des Körpers.

So wenig nun aber auch nach den bereits eingehend beschriebenen Versuchen bezweifelt werden konnte, dass die Eupittonsäure den beiden Aethern ihre Entstehung verdanke, so musste sich doch angesichts der Existenz mehrerer Rosaniline und Rosolsäuren die Frage aufwerfen, ob sich der Körper wirklich, wie oben angenommen wurde, aus 2 Mol. des Pyrogallussäure- und 1 Mol. des Methylpyrogallussäureäthers gebildet habe, oder ob nicht an seiner Bildung 1 Mol. Pyrogallussäure- und 2 Mol. Methylpyrogallussäureäther theilhaft gewesen seien. In letzterem Falle würde der Eupittonsäure statt der Formel  $C_{25}H_{26}O_9$

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte XII, 1371.

<sup>2)</sup> Liebermann, diese Berichte IX, 332.

<sup>3)</sup> Hofmann, diese Berichte XI, 1455.