

Chlortoluidins gewann; ferner bildet sich kein Harz, keine dunkel gefärbten Substanzen und kein Dichlororderivat, wie es Erdmann bei seiner Methode beobachtete. Dass trotzdem die Ausbente soweit hinter der theoretischen zurückbleibt, liegt lediglich an der zu geringen Löslichkeit des Chloracetoluids in kaltem Eisessig, so dass in Folge des Krystallisirens das Zuleitungsrohr für das Chlor verstopt wird und der Process unterbrochen werden muss, ehe sämmtliches Acetoluid chlorirt ist. Diesem Uebelstande kann wahrscheinlich durch Verwendung von mehr Eisessig begegnet werden.

Es bestätigt sich also wieder, dass je vorsichtiger die Chlorirung des *p*-Acetoluids ausgeführt wird, desto reiner das Chloracetoluid ausfällt, denn die bei einem zu energischen Verfahren auftretenden Beimengungen¹⁾ haften dem Chloracetoluid so sehr an, dass ihre Entfernung mit grossen Schwierigkeiten und Verlusten verknüpft sein kann.

653. C. Liebermann und H. Sachse: Ueber Phenylpropiolsäuredijodid und die Jodaddition an ungesättigte Säuren.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann].

In einer früheren kurzen Notiz²⁾) haben wir hervorgehoben, dass, während die ungesättigten Säuren mit doppelt gebundenem Kohlenstoff im Allgemeinen Jod in Schwefelkohlenstoff nicht addiren, dies seitens der, dreifach gebundenen Kohlenstoff enthaltenden, Phenylpropiolsäure, sowie auch noch anderer analoger Säuren geschieht. Indessen schreitet auch bei der Phenylpropiolsäure und ähnlichen Säuren die Jodaddition so langsam fort, dass von 20 g Phenylpropiolsäure, welche behufs Gewinnung neuen Untersuchungsmaterials, die Sommerferien über mit Jod in Schwefelkohlenstofflösung zusammengestellt worden waren, nach fast drei Monaten nur $1\frac{1}{3}$ g des schwerlöslichen Dijodids gebildet waren. Es lag daher der Wunsch nahe, einen geeigneten Jodüberträger zu finden, welcher die Jodaddition beschleunigen könnte.

¹⁾ Dass diese aus dem Chloracetoluid ähnlich zusammengesetzten, vielleicht isomeren Substanzen bestehen, ergiebt sich aus den mit nicht ganz reinen Präparaten ausgeführten Chlorbestimmungen.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 2588.

Am vortheilhaftesten erwies sich hierfür von mehreren versuchsweise benutzten Substanzen das wasserfreie Eisenjodür, trotzdem es in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich ist. Etwa 10 pCt. desselben, vom Gewicht der verwendeten Phenylpropiolssäure gerechnet, der kalten Schwefelkohlenstofflösung zugesetzt, genügten, um von 10 g Phenylpropiolssäure¹⁾ in 24 Stunden 3.5 g des Jodids zu erhalten, während nach 10 Tagen die Umwandlung so gut wie vollständig war, auch wenn die Jodfärbung noch nicht gänzlich verschwunden war. Mit Hülfe dieses Jodüberträgers ist es uns gelungen, auch an die, dreifach gebundenen Kohlenstoff enthaltende, Stearolsäure und Behenolsäure Jod zu addiren²⁾, während auch noch unter dieser Verstärkung die bisher untersuchten Säuren mit doppelt gebundenem Kohlenstoff — Zimmtsäure, Eruka-, Brassidin-, Elaïdin-, Piperinsäure³⁾ — der Addition widerstanden⁴⁾.

Die auf diese Weise jetzt leicht zu erhaltende Dijodzimmtsäure haben wir etwas eingehender untersucht. Bei der Bildung scheidet sich die Säure aus dem Schwefelkohlenstoff bisweilen in schönen messbaren Krystallen aus, welche vollkommen rein sind:

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₆ J ₂ O ₂
C	26.83	26.98 pCt.
H	1.88	1.80 >

und von Hrn. Privatdocent Dr. A. Fock gütigst gemessen wurden.

¹⁾ Für die Phenylpropiolssäuredarstellung schreibt Perkin (Journ. chem. soc. 45, 172) vor, Zimmtsäureesterdibromid mit genau 3 Mol. alkoholischem Kali 6—8 Stunden am Rückflusskühler zu kochen. Wir fanden, dass hierbei die Säure leicht bromhaltig bleibt, und dass es vortheilhafter ist, mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali (25 g KOH in Alkohol gelöst auf 25 g Esterdibromid) 4 Stunden im Wasserbade zu kochen. Auch bezüglich der weiteren Vorschrift verfährt man besser so, dass man die noch nicht ganz feste Phenylpropiolssäure auf verglühitem Porzellan ausbreitet, und, nachdem sie hier hart geworden, aus heissem Wasser umkristallisiert. Man erhält so die Säure in schönen Nadeln und in fast theoretischer (90—95 pCt.) Ausbeute.

²⁾ Hieran anschliessende Versuche des Hrn. Bruck mit Acetylendicarbonssäure und Propargylsäure siehe die folgende Abhandlung.

³⁾ Die Jodlösungen in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform nehmen auffallender Weise hierbei öfter eine braune statt der rothen Farbe an.

⁴⁾ Erst ganz neuerdings haben wir gefunden, dass auch durch trockenes Erhitzen von Phenylpropiolssäure (oder Behenolsäure) mit molec. Mengen Jod und etwas Eisenjodür die Jodadditionsprodukte leicht und schnell gebildet werden. Die Phenylpropiolssäure erfordert Erhitzen auf 140—145°, die Behenolsäure auf 100° während 1/2 bis 1 Stunde. Ueber den weiteren Erfolg dieses Verfahrens werden wir später berichten.

Dijodzimmtsäure.

Krystalsystem: monosymmetrisch.

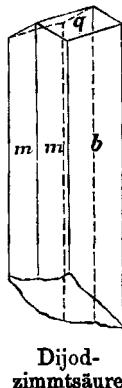
$a : b : c = 0.2093 : 1 : 0.5008.$

$\beta = 69^\circ 38\frac{1}{2}'.$

Beobachtete Formen:

$b = \{010\} \infty P \infty, m = \{110\} \infty P \text{ und } q = \{011\} P \infty.$

Die Krystalle sind tafelförmig nach der Symmetrieebene, nach der Verticalaxe verlängert und etwa bis 15 mm lang, 4 mm breit und 1 mm dick (s. Figur). Das Klinodoma erscheint stets nur an dem einen Ende der Verticalaxe, während das andere Ende meist überhaupt nicht ausgebildet ist, oder nur die Flächen einer hinteren Hemipyramide erkennen lässt, deren Messung aber wegen der unvollkommenen Ausbildung nicht möglich war. Die vorderen Prismenflächen geben überdies regelmässig bessere Reflexbilder als die hinteren; es ist deshalb wohl möglich, dass die Substanz hemiädrisch ist.



Dijod-zimmtsäure

	Beobachtet	Berechnet
$b : m = (010) : (110)$	$78^\circ 54'$	—
$b : q = (010) : (011)$	$64^\circ 51'$	—
$m : q = (110) : (011)$	$103^\circ 52'$	—
$m : q = (\bar{1}\bar{1}0) : (011)$	$113^\circ 0'$	$113^\circ 1\frac{1}{2}'$

Spaltbarkeit vollkommen nach der Symmetrieebene.

Durch die Symmetrieebene gesehen, werden die optischen Axen nicht bemerkbar.

Durch fractionirte Krystallisation wurde die Einheitlichkeit der Säure, deren sämmtliche Fractionen bei 171° schmolzen, erwiesen. Dies wird hier dem Umstände gegenüber hervorgehoben, dass Roser und Haseloff¹⁾ zwei isomere Dibromadditionsproducte der Phenylpropionsäure auffanden.

Charakteristisch für die Säure ist ihr in schwach sodahaltiger Lösung schwerlösliches Natronsalz, welches in durchsichtigen, wasserhaltigen Nadelchen krystallisiert. Das Krystallwasser entweicht bei 60° langsam, wobei sich die Substanz unter spurenweiser Zersetzung gelblich färbt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1576.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_5J_2O_2Na + 3H_2O$
H_2O	11.82	11.32 pCt.
Im entwässerten Salz:		
Na	5.44	5.42 pCt.

Das Calciumsalz krystallisiert beim Kochen der Säure mit kohlen-saurem Kalk und wenig Wasser aus dem Filtrat freiwillig oder beim Reiben in glänzenden Blättchen, welche exsiccatortrocken ergaben:

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5J_2O_2)_2Ca$
Ca	4.69	4.77 pCt.

Auch das Baryum-, Magnesium- und Zinksalz sind löslich. Das Silbersalz bildet einen weissen Niederschlag. Letzteres Salz wird beim Kochen mit Wasser, beim Erwärmen für sich, ja schon bei mehr-tätigem Stehen gelb von gebildetem Jodsilber. Zur Gewinnung des so entstehenden Reactionsproduktes erhitzt man das trockene Salz einige Zeit auf ca. 70° und entzieht der klebrigen, kanariengelben Masse die organische Substanz durch Aether. Letzterer hinterlässt ein farbloses, jodhaltiges, intensiv und dem Jodallylen sehr ähnlich riechendes Öl, das in der Kälte nicht erstarrt. Dasselbe erweist sich als

Phenyljodacetylen, $C_6H_5-C\equiv C$. J.

	Gefunden	Ber. für C_6H_5J
J	55.03	55.70 pCt.

Der Process verläuft glatt nach der Gleichung:



Auch hier tritt, wie dies Wislicenus¹⁾ gegen Fittig für ähnliche Fälle annimmt, das β -Jodatom mit dem Silber als Jodsilber aus.

Phenyljodacetylendijodid (Trijodstyrol), $C_6H_5 \cdot CJ=CJ_2$.

Um aus dem ölichen Phenyljodacetylen einen charakteristischen Abkömmling zu erhalten, wurde an dasselbe ein Molekül Jod zu addiren versucht. Diese Addition tritt leicht bei mehrstündigem Zusammenstehen molecularer Mengen beider Substanzen in Schwefel-kohlenstoff ein. Letzteres, sowie etwa überschüssiges Jod wurden auf dem Wasserbade verjagt. Die Substanz hinterbleibt fast rein; aus Alkohol durch Wasserfällung, wobei man durch Zusatz von etwas Schweißigsäurelösung kleine Mengen anhaftenden Jods entfernen kann, erhält man die Substanz in schönen, farblosen Nadeln, welche bei 108° schmelzen und dem analogen Jodallylenjodid, $CH_3 \cdot CJ : CJ_2$, ähnlich riechen.

¹⁾ Abhandlungen der sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften. 1887. Separat-Abdruck, S. 57 ff.

Gefunden	Ber. für C ₈ H ₅ J ₃
J 78.85	79.04 pCt.

Diese Addition vollzieht sich ohne Zusatz von Eisenjodür und zeigt die grössere Leichtigkeit der Halogenaufnahme, welche Kohlenwasserstoffe gegenüber ihren Säuren besitzen.

Um die Constitution dieser Verbindung noch weiter zu beweisen, wurde dieselbe Verbindung aus Phenylacetylen-silber darzustellen versucht. Phenylacetylen lässt sich aus Acetophenon unter Benutzung der Methoden von Ladenburg¹⁾ und Morgan²⁾ leicht darstellen.

Das Silbersalz des Phenylacetylens wurde mit Jod in Jodkalium-lösung umgesetzt. Das so erhaltene Phenyljodacetylen-jodid erwies sich mit dem obigen vollständig identisch.

Gefunden	Ber. für C ₈ H ₅ J ₃
J 78.74	79.04 pCt.

Auf die Reduction der Dijodzimmtsäure werden wir noch gelegentlich später zurückkommen.

Stearolsäure-dijodid, C₁₈H₃₂O₂.J₂. Die Addition von Jod an die Stearol- (und Behenol-) Säure verläuft auch bei Gegenwart von Eisenjodür anscheinend langsamer als bei der Phenylpropiolsäure. Zuletzt wird die noch roth gefärbte Lösung vom Eisenjodür abfiltrirt, der Schwefelkohlenstoff abdestillirt und die Hauptmenge des überschüssigen Jods durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt. Die Substanz wird darauf in Alkohol gelöst, die Lösung mit etwas alkoholischer oder wässriger, schwefliger Säure entfärbt und durch vorsichtigen Wasserzusatz gefällt. Die Säure fällt in weissen Krallschuppen aus, die der Stearolsäure sehr ähnlich sehen.

Die Verbindung hat auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen und denen ihrer Salze so grosse Aehnlichkeit mit der Stearolsäure und deren Salzen, dass die Trennung beider Verbindungen beträchtliche Schwierigkeiten haben dürfte, sobald man nicht das Additionsproduct bereits in ganz überwiegender Menge vor sich hat. Der Schmelzpunkt liegt bei 50—51°.

Gefunden	Ber. für C ₁₈ H ₃₂ O ₂ .J ₂
J 47.27	47.47 pCt.

Das Ammonsalz bildet, wie das der Stearolsäure, in überschüssigem Ammon schwer lösliche atlasglänzende Blättchen. Aus dem Alkalalisalz wurde ein weisses Silbersalz gefällt,

Gefunden	Ber. für C ₁₈ H ₃₁ O ₂ J ₂
Ag 16.55	16.85 pCt.

das beim Erwärmen auf 100° von Jod-silberabscheidung gelb wurde.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 105.

²⁾ Jahresber. d. Chemie 1876, 398.

Hierbei entsteht eine neue jodhaltige Säure, deren Untersuchung noch nicht beendet ist.

Behenolsäuredijodid, $C_{22}H_{40}J_2O_2$. Wird wie Stearolsäuredijodid dargestellt. Auch diese Verbindung gleicht wieder der Behenolsäure in ihrem Aussehen, in ihren Löslichkeitsverhältnissen wie in denen ihrer Salze sehr auffallend. Sie schmilzt bei 47° .

Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{40}J_2O_2$
J 42.63	42.95 pCt.

Ihr weisses Silbersalz wird beim Erhitzen durch Jodsilberabscheidung gelb.

Die im Vorstehenden nachgewiesene Schwierigkeit, ja unter den gegebenen Bedingungen oft Unmöglichkeit, Jod an die ungesättigten Säuren zu addiren¹⁾, musste es auffallend erscheinen lassen, dass in der technischen Untersuchung der Fette und Fettsäuren eine »Jodadditionsmethode« von v. Hübl²⁾ (»Hübl's Jodzahl«) behufs Feststellung der Menge vorhandener ungesättigter Säuren allgemein benutzt wird. Dass bei dieser Methode, welche darin besteht, die Fette oder Fettsäuren mit Jod bei Gegenwart von Quecksilberchlorid zu titriren, und das verschwundene Jod zu messen, wirklich Jod an die ungesättigten Säuren angelagert werden müsse, erscheint indessen theoretisch keineswegs nothwendig. Hübl selbst nimmt an, dass eine Addition von Chlorjod an die ungesättigten Säuren stattfindet, ohne indessen den Vorgang mit reinen Säuren irgendwie erschöpfend untersucht zu haben. Leicht denkbar wäre es z. B. auch, dass das Reagens unter Bildung von Quecksilberjodid einfach Chlor an die ungesättigten Säuren addirte. Quecksilberjodid erhält man auch thatsächlich oft in grossen Mengen, wenn man nach der Reaction die Lösung mit viel Wasser fällt, und das abgeschiedene Chloroform abhebt und verdunstet, im Verdunstungsrückstand des letzteren. Wenn die Hübl'sche Methode sich wirklich praktisch so bewährt, wie gewöhnlich angegeben wird, so wäre es wohl an der Zeit, den Vorgang an reinen ungesättigten Säuren genauer aufzuklären³⁾.

Uns kam es diesmal speciell nur darauf an, festzustellen, ob bei dieser Reaction die Jodide der Säuren etwa leichter als nach unserem Verfahren erhalten werden könnten. Wir haben zu dem Zweck Elaïdin-, Behenol-, Brassidin-, Eruka-, Phenylpropiol- und Zimmtsäure

¹⁾ Manche Lehrbücher enthalten diesbezüglich noch recht ungenaue, durch zu weitgehende Verallgemeinerung entstandene Angaben. (Siehe u. A. R. Benedict's »Analyse der Fette und Wachsarten« (II. Aufl. 1892) S. 115, Zeile 3—8 von oben.)

²⁾ Dingler's Polytechn. Journ., 253, S. 251.

³⁾ Dies soll demnächst in meinem Laboratorium geschehen.

L.

mit Hübl's Reagens zusammengebracht. Dabei zeigte es sich übrigens sofort, wie ungleichmässig dasselbe auf die ungesättigten Säuren einwirkt. Während Elaïdin-, Brassidin- und Erukasäure das Reagens fast sofort entfärbten, wurde von Behenolsäure, Zimmtsäure und Phenylpropiolsäure auch noch nicht der zehnte Theil des dem Jodgehalt nach erforderlichen Reagens selbst nach Stunden entfärbt. Bei Gegenwart von Behenolsäure z. B., die allerdings in Fetten bisher noch nicht nachgewiesen ist, dürfte daher die Hübl'sche Methode wenig brauchbare Resultate geben.

Im Uebrigen ergab sich, dass die Reactionsproducte aus Hübl's Verfahren, namentlich auch in Folge der Schwierigkeit, die Quecksilberverbindungen ganz zu entfernen, sehr schwer zu reinigen und auch sehr complicirter Art sind. Irgend wie reine Jodadditionsproducte konnten wir selbst bei der Phenylpropiolsäure und Behenolsäure, trotzdem uns deren Jodadditionsverbindungen ja sehr gut bekannt waren und leicht zu reinigen sind, nicht isoliren.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

654. P. Bruck: Ueber die Jodaddition der Acetylendicarbon-säure und Propargylsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn C. Liebermann.)

Im Anschluss an die vorstehende Arbeit der Herren C. Liebermann und H. Sachse habe ich die Jodaddition der oben genannten Säuren mit dreifach gebundenem Kohlenstoff untersucht. Diese Addition tritt bei der Acetylendicarbonsäure nur in der Hitze ein, ohne dass beim Zufügen von Eisenjodür ein Einfluss auf die Reaction zu bemerken ist, während die Propargylsäure Jod bereits langsam in der Kälte, rascher auf Zusatz von Eisenjodür oder beim Erhitzen auf 100° addirt.

Acetylendicarbonsäuredijodid (Bijodmaleinsäure [?])
 $\text{CO}_2\text{H}-\text{CJ} = \text{CJ}-\text{CO}_2\text{H}$.

Die Verbindung wird am besten so dargestellt, dass molekulare Mengen von Jod und Acetylendicarbonsäure im Einschmelzrohr in

¹⁾ Die von v. Bandrowski (diese Berichte XII, 2213) als Dibromfumar-säure beschriebene, durch Addition von Brom an die Acetylendicarbonsäure dargestellte Verbindung sollte Wislicenus' Theorie zufolge Dibrommaleinsäure sein.