

513. Jul. Philipp: Bemerkung.

(Eingegangen am 26. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Die „zur Kenntniss des Silberultramarins“ betitelte, Heft XVI dieser Berichte befindliche Mittheilung veranlasst mich, lediglich um etwa möglichen Missverständnisse vorzubeugen, zu einer thatsächlichen Bemerkung.

Das Verhalten des bei der Einwirkung von Silbernitrat auf blaues Ultramarin erhaltenen Produkts gegen Salzsäure ist, wie folgt, zu präcisiren:

Wendet man weniger Salzsäure an, als zur Zersetzung nothwendig ist, so wird, wie dies wegen der Anwesenheit von Silbersilicat *a priori* zu erwarten ist, weder in der Kälte, noch in der Wärme Schwefelwasserstoff entwickelt.

Wendet man mehr Salzsäure an, so findet in der Kälte eine unbedeutende, in der Wärme jedoch eine deutlich durch Geruch und Bleipapier wahrnehmbare Schwefelwasserstoffentwicklung statt, welche durch die Einwirkung der Salzsäure auf das gebildete Schwefelsilber veranlasst wird.

Da die gleichzeitig erfolgende Schwärzung des Pulvers unzweifelhaft von der Bildung von Schwefelsilber herrührt, letzteres durch Salzsäure, besonders in der Wärme allmählig zersetzt wird, so muss sich bei der Behandlung eines jeden Silberultramarins, in welchem Zustande der Reinheit sich dasselbe auch befinden mag, unter den letzterwähnten Umständen, mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickeln.

Ich knüpfe absichtlich keine weiteren Bemerkungen an diese kurze Notiz, sowie ich überhaupt die Discussion, deren Fortführung mir nach dem in jener Mittheilung angeschlagenen Ton unmöglich und im jetzigen Stadium der Versuche an und für sich resultatlos sein würde, meinerseits hiermit für geschlossen erkläre.

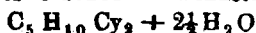
514. A. Bauer und J. Schuler: Vorläufige Mittheilung über eine Synthese der Pimelinsäure.

(Eingegangen am 26. November.)

Die Pimelinsäure steht zum Amylenbicyanid in einer ähnlichen Beziehung, wie die Bernsteinsäure zum Aethylenbicyanid und da es bekanntlich gelungen ist, aus Aethylenbicyanid durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung, Bernsteinsäure darzustellen, so lag der Gedanke nahe, die Bildung der Pimelinsäure aus dem Amylenbicyanid zu versuchen.

Untersuchungen, welche bisher in dieser Richtung unternommen wurden, haben jedoch zu keinem befriedigendem Resultate geführt und

namentlich theilte F. Guthrie¹⁾, gelegentlich seiner Arbeit über die Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ mit, dass es ihm nicht gelungen ist, aus Amylenbicyanid, pimelinsaures Kalium zu erhalten. Das Amylenbicyanid, welches Guthrie anwendete, war nach der Formel



zusammengesetzt und von ihm aus der Verbindung²⁾ $C_5 H_{10} (NO_2)_2$ mittelst Cyankalium dargestellt worden.

Wir versuchten die Darstellung des Amylencyanids durch directe Einwirkung von Cyanmetallen auf Amylenbibromid durchzuführen, allein die Resultate waren stets unbefriedigend, doch liess der Verlauf der beobachteten Erscheinungen vermuthen, dass bei dieser Gelegenheit zwar Amylenbicyanid gebildet, dieses jedoch alsbald weiter zersetzt wird.

Es wurde demgemäss der Versuch in der Weise abgeändert, dass man, während die Reaction des Cyanmetalles auf das Amylenbromid stattfand, auch die Einwirkung des Kaliumhydroxydes vor sich geben liess, indem man ein Gemisch von Cyankalium mit Amylenbromid in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler erhitzte und eine alkoholische Kalilösung langsam zufließen liess.

Nachdem die Einwirkung eingetreten war, begann eine starke Entwickelung von Ammoniak, welche allerdings zum Theil auf Rechnung der Zersetzung des Cyankaliums zu setzen ist.

Das Erhitzen wurde etwa durch 36 Stunden fortgesetzt, hierauf der Alkohol im Wasserbade abdestillirt, wobei eine nicht unbeträchtliche Menge von Monobromamylen $C_5 H_9 Br$ mit den Weingeistdämpfen überging. Der Rückstand wurde, nach Zersetzung des unzersetzt gebliebenen Cyankaliums mit verdünnter Schwefelsäure, mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und die hiebei resultirende kleine Menge einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit mit Wasser aufgenommen, mit Ammoniak abgesättigt und hierauf, nach Verjagung des überschüssigen Ammoniaks durch Erhitzen im Wasserbade, mit Chlorcalciumlösung versetzt.

Es schied sich hiebei eine geringe Menge eines harzigen Körpers mit etwas Gyps gemengt aus; durch Filtration durch ein feuchtes Filter wurde aber die Lösung des vorhandenen Calciumsalzes völlig klar erhalten.

Beim Erwärmen dieser klaren Lösung schied sich sofort eine reichliche Menge eines aus unendlich krystallinischen Flocken und Körnern bestehenden Niederschlages aus, welcher somit die charakteristische Eigenschaft des pimelinsauren Calciums zeigte, auf die Hlasiwetz und v. Grabowsky³⁾ aufmerksam gemacht haben und welche

1) Annalen der Chemie u. Pharmacie, Bd. 121, pag. 117.

2) Annalen der Chemie u. Pharmacie, Bd. 119, pag. 83.

3) Sitzungsberichte der k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, Bd. 56, 2, pag. 404.

diese Forscher benutzten, um die Pimelinsäure aus der Schmelze abzuscheiden, die beim Erhitzen von Camphersäure mit Kalihydrat entsteht.

Der von uns erhaltene Kalkniederschlag wurde mit Wasser gewaschen, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die in Freiheit gesetzte Säure durch Ausschütteln mit Aether isolirt, durch Abdampfen, Wiederlösen in Wasser und Kochen mit Thierkohle gereinigt.

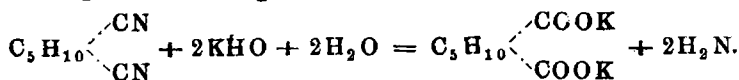
Aus der nach der Abscheidung des Kalkniederschlages durch Aufkochen abfiltrirten Flüssigkeit wurde ebenfalls durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether eine Säure isolirt, welche etwas Ameisensäure enthielt und mit der aus dem Kalkniederschlage erhaltenen Säure isomerisch zu sein scheint, bisher jedoch noch nicht in ganz reinem Zustande dargestellt wurde.

Die aus dem Kalkniederschlage erhaltene feste, krystallisirbare Säure halten wir nach den bisher beobachteten Eigenschaften für Pimelinsäure, welche mit der von Hlasiwetz und v. Grabowsky aus Camphersäure erhaltenen identisch sein dürfte. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.2576 Gr. Substanz über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0.4916 Gr. Kohlensäure und 0.1780 Gr. Wasser.

| | $C_7H_{12}O_4$ Berechnet. | Gefunden. |
|-------------|------------------------------|-----------|
| Kohlenstoff | 52.50 | 52.04 |
| Wasserstoff | 7.50 | 7.67 |

Die Pimelinsäure entsteht bei der in Rede stehenden Reaction, durch die Einwirkung des Amylenbicyanids auf das Kaliumhydroxyd, nach folgender Gleichung:



Die weitere Untersuchung dieser Säure, mit welcher wir beschäftigt sind, wird über die nähere Constitution derselben und ihre Beziehung zu der von Wirz, Laurent, Arppe und Anderen beschriebenen Pimelinsäuren Aufschluss geben.

Vorversuche, welche von uns mit Pimelinsäure aus Camphersäure bereits durchgeführt wurden, lassen auch die Hoffnung berechtigt erscheinen, aus dieser Säure sauerstoffreichere Säuren zu erhalten, welche zu ihr in demselben Verhältnisse stehen wie Weinsäure und Aepfelsäure zur Bernsteinsäure.