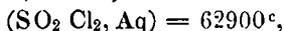
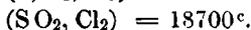
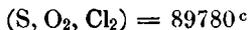


die sphäroidale Form des Sulfurylchlorid aufgehoben; es findet eine innigere Berührung mit dem Wasser statt, und binnen etwa 5 Minuten ist die Reaction alsdann beendet. In dieser Weise fand ich (Thermochem. Untersuch. Bd. II, S. 311)



und aus diesem Werthe findet man dann für die Bildungswärme des Sulfurylchlorids



Hr. Ogier ist zu demselben Resultate gelangt, benutzt aber bei der Berechnung für die einzelnen Reactionen etwas abweichende Werthe.

Die Untersuchung hat also für die untersuchten drei Oxychloride folgende Werthe ergeben:

Reaction	Wärmetönung	Reaction	Wärmetönung	Reaction	Wärmetönung
(C, O, Cl ₂) . .	55140°	(CO, Cl ₂) . . .	26140°	(COCl ₂ , Aq).	57970°
(P, O, Cl ₃ . .	145960°	(P Cl ₃ , O) . . .	70660°	(POCl ₃ , Aq).	72190°
(S, O ₂ , Cl ₂) . .	89780°	(SO ₂ , Cl ₂) . .	18700°	(SO ₂ Cl ₂ , Aq)	62900°

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, October 1883.

472. Edv. Hjelt: Ueber die Identität der Isopropylbernsteinsäure mit Pimelinsäure aus Camphersäure.

(Eingegangen am 22. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit Versuchen zur synthetischen Darstellung der Terebinsäure beschäftigt, habe ich auch die Isopropylbernsteinsäure dargestellt, um ihr Verhalten bei der Oxydation zu untersuchen. Es könnte hierbei Terebinsäure entstehen, wenn die jetzt angenommene Constitution dieser Säure die richtige ist. Es gelang mir indessen nicht, Terebinsäure auf diese Art darzustellen. Mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung behandelt, wurde ein Theil der Säure vollständig verbrannt, ein anderer Theil blieb unangegriffen. Eine andere Säure als die ursprüngliche war in der Lösung nicht zu finden. Mit concentrirter Salpetersäure (4 : 1) längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, wurde die Säure nicht verändert.

Die vorrätige Quantität an Isopropylbernsteinsäure habe ich angewandt, um ihre Eigenschaften mit denen der Pimelinsäure aus Camphersäure zu vergleichen, und dabei gefunden, dass die beiden Säuren identisch sind. Ueber die Isopropylbernsteinsäure haben früher

Roser¹⁾ und Waltz²⁾ Mittheilungen gemacht. Der erste behauptet, dass diese Säure von der Pimelinsäure verschieden ist; der letztere spricht sich darüber nicht bestimmt aus.

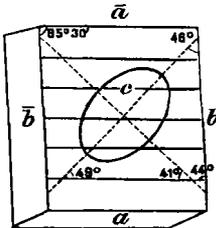
Zur Darstellung der Säure wandte ich, wie Waltz, die Malonsäureester-Methode an. Es wurde zuerst die Isopropyläthyltricarbonsäure und zwar im reinen Zustande erhalten. Waltz hat sie gemengt mit Aethenyltricarbonsäure bekommen. Ihr Baryumsalz ist unlöslich. Behufs der Analyse habe ich sie erst in dieses Salz übergeführt und dann wieder abgeschieden. Sie schmilzt bei 145° unter Entwicklung von Kohlensäure und geht in Isopropylbernsteinsäure über. Diese Säure, welche sich leicht in Wasser und Aether löst, schmilzt, übereinstimmend mit den Angaben von Roser und Waltz, bei 114°. Bei stärkerem Erhitzen geht sie in Anhydrid über. Auch die Eigenschaften der Salze stimmen ganz mit denen der Pimelinsäure überein, sowie sie von Hlasiwetz und Grabowski und Kachler angegeben werden.

Das Calciumsalz fällt beim Erwärmen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorcalcium als ein sandiges Pulver aus. Im Exsiccator getrocknet verlor das Salz beim Erhitzen auf 120° nichts an Gewicht. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung $C_7H_{10}O_4Ca$, und das Salz ist somit wasserfrei. (Roser giebt an, dass das Calciumsalz dieser Säure ein Molekül Wasser enthält.)

Das Baryumsalz, durch Absättigen der Säure mit Aetzbaryt bereitet, ist sehr leicht löslich und wird beim Eintrocknen der Lösung im Exsiccator als eine weiche, schaumige Masse erhalten.

Das Silbersalz ist löslich in viel Wasser.

Die neutrale Ammonsalzlösung giebt mit Kupfersulfat einen spangrünen, mit Wismuthnitrat einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag.



Ueber die Krystalle dieser Säure (aus Wasser erhalten) theilt Prof. Wiik folgendes mit:

»Die Krystalle bilden kleine triklinische Hexaëden, bestehend aus den Flächen a , b und c (100, 010, 001), bisweilen auch eine Domafläche $\bar{a}c$ ($\bar{1}01$). Folgende Winkelmessungen

zeigen die Identität mit den von Ditscheiner und von Zepharo-

¹⁾ Diese Berichte XV, 295.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 58.

vich (Rammelsberg, Handbuch der krystallographischen Chemie, Abtheilung II, p. 331) gemessenen Pimelinsäure-Krystallen:

	Zepharovich.	Ditscheiner.
Flächen $c : b = 81^{\circ}$	$80^{\circ} 48'$	$80^{\circ} 24'$
» $c : a = 101^{\circ}$	$100^{\circ} 53'$	$101^{\circ} 30'$
» $c : \bar{a}c = 123^{\circ} 39'$	$123^{\circ} 23'$	—
Axen $a : b = 85^{\circ} 30'$	$85^{\circ} 22'$	—

Die Spaltbarkeit ist, wie auch von Zepharovich angegeben ist, parallel mit den a - und $\bar{a}c$ -Flächen. Die beiden optischen Auslöschungsrichtungen auf der c -Fläche neigen resp. 46° und 44° gegen die Kante $c : b$.

Die in dem Campher-molekül angenommene Isopropylgruppe ist also in der Pimelinsäure noch vorhanden, woraus zu schliessen ist, dass sie auch in der Camphersäure enthalten ist. Die Bildung der Isopropylbernsteinsäure aus Camphersäure erklärt sich am Besten aus der von Kekulé angenommenen Constitution dieser Säure.

Nachschrift.

Vorstehender Aufsatz war schon abgesandt, als ich das letzte Heft der Annalen der Chemie in die Hände bekam. Aus einem darin publicirten Aufsatz von Roser sehe ich, dass er, betreffend die Isopropylbernsteinsäure, zu denselben Resultaten, wie ich, gelangt ist. Die oben mitgetheilte krystallographische Untersuchung der Säure ist indessen eine neue Bestätigung der Identität dieser Säure mit Pimelinsäure.

Die frühere kurze Notiz von Roser über Isopropylbernsteinsäure (diese Berichte XV, 295) liess mich glauben, dass er sich mit dem Gegenstand nicht weiter beschäftigte. Sonst hätte ich diese Untersuchung nicht ausgeführt.

Helsingfors, den 21. October 1883.