

Um die Zugehörigkeit des Körpers $C_{16}H_{12}N_2O_4$ zu ermitteln, wurde derselbe mit dem zehnfachen Gewicht Zinkstaub aus einer Röhre destillirt. Ausser Cyanwasserstoff, Ammoniak und anderen nicht definirbaren Produkten wurde im Destillate das Diparabenzidin, und zwar in beträchtlicher Menge, aufgefunden. Dieses Verhalten scheint zu beweisen, dass der Körper $C_{16}H_{12}N_2O_4$ ein Benzidinabkömmling ist.

Der Körper $C_{16}H_{12}N_2O_4$ ist nicht das einzige Produkt der Reaction zwischen Hydrazobenzol und Oxalsäure; im Alkoholextrakte befindet sich ein anderer, gut krystallisirter Körper, dessen Analyse mir bisher keine gut stimmenden Zahlen lieferte.

Weitere Versuche sind im Gange und hoffe ich über dieselben in Bälde referiren zu können.

Analytisches Laboratorium der k. k. gew. techn. Akademie zu Krakau, Mai 1884.

298. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber die Einwirkung von α - β -Dibrompropionsäure auf Malonsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 11. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahrgang XV dieser Berichte S. 2841 haben wir die Absicht ausgesprochen, mehrfach halogensubstituirte organische Verbindungen auf Natriummalonsäureester einwirken zu lassen, worauf wir eine ausführliche Mittheilung über den aus Chloroform und Natriummalonsäureester entstehenden Dicarboxylglutaconsäureester folgen liessen ¹⁾. Nach dieser Untersuchung erschien es uns wünschenswerth, die verschiedenen bisher unbekanntes aber theoretisch möglichen Isomeren der Glutaconsäure und der Brenzcitronensäuren darzustellen. Dazu gehören zwei verschiedene Trimethyldicarbonsäuren. Die Synthese

einer dieser Säuren, welcher die Formel
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \quad \text{COOH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{COOH} \end{array}$$
 zukommt

und die wir als α -Trimethyldicarbonsäure bezeichnen wollen, ist in der Zwischenzeit von Perkin ebenfalls nach unserer Methode ausgeführt worden. Wir suchten daher die β -Trimethyldicarbonsäure,
$$\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \text{---} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH} \text{---} \text{COOH} \end{array}$$
, zu bekommen und studirten zu

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 222, 249.

diesem Zwecke die Einwirkung von α - β -Dibrompropionsäureester auf Dinatriummalonsäureester.

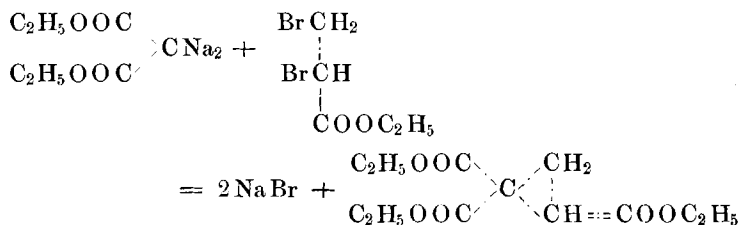
Trimethylen-tricarbonsäureester.

In einem geräumigen, mit Rückflusskühler verbundenen Kolben vermengten wir 16 g Malonsäureester mit einer Lösung von 4.6 g Natrium in etwa 60 g absolutem Alkohol und fügten sofort 26 g reinen α - β -Dibrompropionsäureester (Sdp. 211—214⁰) hinzu. Die Mischung erwärmte sich sehr stark und reagierte nach wenigen Minuten auf befeuchtetes Lacmuspapier neutral. Der Alkohol wurde grösstentheils verdunstet und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei das ausgeschiedene Bromnatrium gelöst wurde und der entstandene Ester ölförmig sich absetzte. Bei fraktionirter Destillation ging die Hauptmenge (etwa 20 g) desselben zwischen 270—280⁰ über.

Die Analyse davon ergab folgendes Resultat:

	Ber. für C ₁₂ H ₁₈ O ₆	Gefunden
C	55.81	55.35 pCt.
H	7.00	7.46 »

Es lag also der erwartete Trimethylen-tricarbonsäureester vor, dessen Entstehung durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



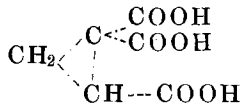
Der Ester bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.127 bei 15⁰. Der Siedepunkt liegt bei 276⁰.

Trimethylen-tricarbonsäure.

Zur Darstellung der entsprechenden freien Säure wurde der Ester mit einer hinlänglichen Menge concentrirter Natronlauge gekocht. Nach dem Ansäuern der Reaktionsmasse mit Salzsäure und mehrmaligem Ausschütteln mit Aether erhielten wir eine krystallinische Masse, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser und Aether leicht rein zu erhalten war. Die Analyse ergab Zahlen, die mit der Formel C₆H₆O₆ übereinstimmen.

	Ber. für C ₆ H ₆ O ₆	Gefunden
C	41.38	41.13 pCt.
H	3.45	3.79 »

Die Substanz ist also Trimethylentricarbonsäure,



Sie krystallisirt aus Wasser in harten, glänzenden Prismen, die bei 184° schmelzen und sich dabei unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure zersetzen.

Die wässrige Ammonsalzlösung dieser Säure giebt mit Chlorcalcium, Kupfersulfat und Zinksulfat keine Fällung, dagegen erzeugen Bleiacetat und Silbernitrat weisse krystallinische Niederschläge.

Die Säure ist isomer mit Aconitsäure, Carboxylglutaconsäure u. s. w.

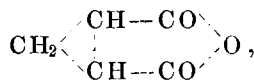
β -Trimethylendicarbonsäure.

Erhitzt man die Trimethylentricarbonsäure längere Zeit auf 184 bis 190° im Oelbade, so entwickelt sich reichlich Kohlensäure und es hinterbleibt ein braungelbes Oel, das bei nachheriger Destillation Wasser abgiebt und grösstentheils zwischen 260—280° übergeht. Das alsbald krystallinisch erstarrende Destillat ist als ein Gemenge von Trimethylendicarbonsäure und deren Anhydrid aufzufassen. Letzteres konnte durch Schütteln mit Aether, in dem es sich schwierig löst, leicht rein erhalten werden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für C ₅ H ₄ O ₃	Gefunden
C	46.15	45.53 pCt.
H	4.61	4.83 »

Dieses Trimethylendicarbonsäureanhydrid,

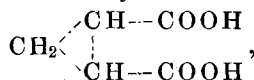


krystallisirt in schönen glänzenden Nadeln, die bei 57° schmelzen.

Wird das Anhydrid mit Wasser zusammen im zugeschmolzenen Rohre auf etwa 140° erhitzt und die klare Lösung dann eingedampft, so erhält man glasglänzende, durchsichtige, gut ausgebildete prismatische Krystalle, die bei 137° schmelzen.

	Ber. für C ₅ H ₆ O ₄	Gefunden
C	46.15	46.00 pCt.
H	4.61	4.64 »

Die so gewonnene Trimethylendicarbonsäure,



ist mit keiner der bisher bekannten Säuren von der Formel C₅H₆O₄

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2189.

identisch, obgleich nach den Untersuchungen von Kanonnikow ¹⁾ der Itaconsäure wegen ihres optischen Verhaltens die Formel der Trimethylendicarbonsäure zukommen sollte. Die Säure löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Durch Kochen der Säure oder deren Anhydrid mit in Wasser suspendirtem Calciumcarbonat erhält man beim Einengen des Filtrats das Calciumsalz in seidenglänzenden Krystallen, die sich im lufttrockenen Zustande als wasserfrei erwiesen (Ca gefunden 24.30, ber. 23.8 pCt.).

Die wässrige Lösung des Ammonsalzes der Trimethylendicarbonsäure giebt mit Bleiacetat und Silbernitrat weisse krystallinische Niederschläge. Eisenchlorid erzeugt hellgelbe Flocken, die im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich sind.

Unsere Arbeiten denken wir in dieser Richtung noch weiter auszudehnen, die Einwirkung von α - β -Dibrompropionsäureester auf Acetessigester ist bereits im Gange, analoge Versuche mit Dibromhydrozimmsäureester sollen demnächst aufgenommen werden.

299. Albert Fitz: Ueber Spaltpilzgährungen.

[Neunte Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ein neues Buttersäureferment.

Ausser dem Pasteur'schen Buttersäureferment und dem grossen Micrococcus, den ich in der dritten Mittheilung beschrieb und abbildete, giebt es noch einen dritten Spaltpilz, der milchsauren Kalk zu buttersaurem Kalk als Hauptprodukt vergährt.

Wenn man sich daran erinnert, dass die gewöhnliche alkoholische Gährung nicht allein von der Bierhefe, sondern auch noch von anderen Saccharomyces-Varietäten (oder Arten) und ferner von mehreren Mucorinen bewirkt wird, so hat es nichts Auffallendes, dass auch andere Gährvorgänge, beispielsweise die Buttersäuregährung des milchsauren Kalkes durch mehrere specifisch verschiedene Spaltpilze erregt wird.

Die normale Form des Spaltpilzes ist kurz cylinderförmig, 0.7—1 Mikromm. breit, 1.8—2.4 Mikromm. lang.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 3050.