

Zum Schluss erlaube ich mir nochmals die bisherigen Resultate meiner Arbeit kurz anzuführen:

1. Verdampft eine Flüssigkeit im eigenen Dampfe, so verhalten sich die Verdampfungszeiten gleicher Gewichte den Molekulargewichten umgekehrt proportional.

2. Die Verdampfungswärmen verhalten sich proportional den Verdampfungszeiten, ein Gesetz, dessen theoretische Begründung vor kurzem von J. Sperber¹⁾ unternommen worden ist.

3. Beim Siedepunkte besitzt die Essigsäure im flüssigen Zustande die Molekulargröße 89.8, die Ameisensäure 69.

Die Untersuchung von Körpern mit anormalen Dampfdichten werde ich fortsetzen und zugleich, wie schon erwähnt, eine Arbeit über die Vergleichung der Cohäsion von verschiedenen Substanzen bei ihrem Kochpunkte beginnen. Dadurch werde ich im günstigsten Falle zu einer Bestimmungsmethode des Molekulargewichtes von Flüssigkeiten unterhalb ihres Kochpunktes geführt werden.

Zürich, Universitätslaboratorium, im Juni 1884.

498. Fr. Gantter und Carl Hell: Ueber das Vorkommen einer Pimelinsäure unter den Oxydationsprodukten des Ricinusöls.

(Eingegangen am 18. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich hatten Laurent, Bromeis, Marsh und Wirz bei der Oxydation der Oelsäure sowie verschiedener Fette eine Reihe von Homologen der Bernsteinsäure erhalten, welche sie als Lipinsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure bezeichneten. Die Mehrzahl dieser Säuren war, wie später Arppe nachgewiesen hatte, den Obengenannten nur im unreinen Zustande bekannt, und sehr häufig wurde ein Gemenge zweier Säuren für eine einbeitliche Verbindung gehalten. Dies gilt besonders von der Pimelinsäure,

Annahme beweist. Die Zahl für die höheren Kubikcentimeter ist zu klein ausgefallen und liegt hier vielleicht ein ähnlicher Fall wie bei Alkohol und Benzol vor (durch Vaporhaesion verursachte Abweichungen). Doch herrscht nach diesen Versuchen jedenfalls kein Zweifel mehr über das Molekulargewicht der Essigsäure.

¹⁾ Versuch eines allgemeinen Gesetzes über die specifische Wärme von J. Sperber. Zürich, Verlag von Cäsar Schmidt 1884.

welche von Laurent und Marsh als in weissen bei 114—115° schmelzenden Körnern oder Warzen krystallisirend, von Bromeis bei 134° schmelzend und in seideglänzenden federförmigen Krystallen sublimirend, von Wirz als zu Krusten vereinigte, bei 130° schmelzende Warzen bildend beschrieben wird, und von welcher Arppe gezeigt hat, dass dieselbe aus einem Gemenge von Adipinsäure und Korksäure besteht. Eine Säure von der Zusammensetzung der Pimelinsäure konnte Arppe in den Produkten der Oxydation der Fette durch Salpetersäure überhaupt nicht nachweisen, und von diesem Zeitpunkte an ist das Vorkommen der Pimelinsäure unter diesen Umständen fraglich geblieben.

Wir werden in dem Folgenden zeigen, dass eine Säure von der Zusammensetzung der Pimelinsäure in nicht unerheblicher Menge in den Oxydationsprodukten des Ricinusöls enthalten ist, und dass die Isolirung derselben in ganz reinem Zustande keine erheblichen Schwierigkeiten bereitet.

Bei der Darstellung von Korksäure und Azelainsäure durch Oxydation von Ricinusöl mittelst Salpetersäure erhält man, nachdem sich die schwerer löslichen zweibasischen Säuren körnig ausgeschieden haben, eine syrupförmige Mutterlauge, aus welcher sich erst nach sehr langem Stehen weitere Krystallkrusten absetzen, während der grösste Theil derselben auch nach monate- und jahrelangem Stehen in dem syrupförmigen Zustand verbleibt. Anscheinend wird die Krystallisation der darin noch in grosser Menge vorhandenen zweibasischen Säuren durch die Gegenwart nicht krystallisirender Oxy- oder Nitrosäuren verhindert. Neutralisirt man jedoch diese syrupförmigen und wieder stark mit Wasser verdünnten Oxydationsrückstände mit Kreide, so färbt sich die vorher ganz hellgelb aussehende Lösung dunkler, und es scheidet sich unter Umständen ein dunkelbraun gefärbtes stickstoffhaltiges Oel ab, das wir noch nicht näher untersuchten. Nachdem man die Lösung der Kalksalze von der überschüssig zugesetzten Kreide und dem ausgeschiedenen Calciumoxalat, sowie von dem oben erwähnten braunen Oel durch Filtriren befreit hat, wird dieselbe durch Abdampfen concentrirt, wodurch sich Krystallhäute bilden, welche sich beim Umrühren zu lockeren Massen zusammenballen. Auf diese Weise wurden mehrere Krystallisationen mit zunehmender Löslichkeit erhalten. Die 1. Krystallisation des Calciumsalzes wurde mit Salzsäure zersetzt, wobei sich eine erhebliche Menge eines braunen in Wasser untersinkenden Oels abschied, welches beim Erkalten theilweise erstarrte, und wohl wie das obige zum Theil aus den durch die Einwirkung der Base entstandenen Zersetzungsprodukten der syrupförmigen Nitroverbindungen bestand, zum Theil aber auch krystallisirte Dicarbonsäuren enthielt, welche durch Auskochen mit Wasser demselben entzogen werden konnten.

Die wässerige, überschüssige Salzsäure und Chlorcalcium enthaltende Lösung wurde nach Entfernung des Oels abgedampft, worauf nach dem Erkalten eine körnige Krystallmasse sich ausschied, während aus der Mutterlauge durch Ausschütteln mit Aether neue Mengen krystallisirbarer Säuren erhalten werden konnten. Die 2. Krystallisation des Calciumsalzes wurde in der gleichen Weise mit Salzsäure zersetzt, sie zeigte im wesentlichen ein gleiches Verhalten, nur dass hier eine viel geringere Menge des braunen Oels ausgeschieden wurde. Beim Erkalten der abgedampften Lösung, sowie Ausschütteln der Mutterlauge mit Aether wurden weitere Mengen krystallisirter Säuren erhalten. Die 3. Krystallisation des Calciumsalzes konnte nur schwierig und unvollständig von der allmählig syrpförmig gewordenen Mutterlauge getrennt werden. Sie wurde daher mitsammt der letzteren durch Salpetersäure zersetzt, und da sich beim Abdampfen und nachherigen Erkalten keine Krystalle mehr ausschieden, mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, die Aetherlösung hinterliess beim Abdestilliren einen zunächst syrpförmig bleibenden Rückstand, der aber nach längerem Stehen gleichfalls krystallinisch erstarrte.

Sämmtliche so erhaltenen Krystallisationen wurden mit den schon beim blossen Stehen aus den syrpförmigen Oxydationsrückständen ausgeschiedenen Krystallen vereinigt und nun einer systematischen abwechselnden Behandlung mit Aether und Wasser unterworfen, wobei die Säuren immer vor der Aetherbehandlung geschmolzen und fein gepulvert wurden. Es würde hier zu weit führen, wollten wir auf die Einzelheiten dieser zeitraubenden und grosse Geduld erfordernden Operationen eingehen. Wir wollen nur anführen, dass es uns gelang in den in Aether schwerer löslichen Produkten neben etwas Korksäure erhebliche Mengen von Adipinsäure und Bernsteinsäure zu isoliren, während in den in Aether leicht, aber in Wasser schwer löslichen Theilen noch etwas Azelaänsäure abgeschieden werden konnte. Durch nochmalige Ueberführung in das Kalksalz lassen sich diese Reinigungsoperationen etwas abkürzen, wir haben es jedoch in der Regel vorgezogen, um keine Verluste an Material zu erleiden, uns auf die ausschliessliche Behandlung mit Aether und Wasser zu beschränken. Das Ende der Reinigungsoperation wird schliesslich daran erkannt, dass die Säure aus Wasser erst nach mehrstündigem Stehen in grossen flachen büschelförmig vereinigten Tafeln krystallisirt und nach dem Schmelzen in grossen strahlig vereinigten blätterigen Krystallen erstarrt, welche sich in einem solchen Spannungszustand befinden, dass die leiseste Berührung, ja schon das unbedeckte Stehen an der Luft eine plötzliche Zertrümmerung des ganzen Krystallkuchens unter Fortschleudern einzelner Partikelchen veranlasst. Dieses freiwillige und plötzliche Zerspringen der nach dem Schmelzen erstarrten Säure in einzelne Kryställchen ist eine besonders charakteristische

Eigenthümlichkeit unserer Säure, welche wir bis jetzt bei keiner der von uns untersuchten Dicarbonsäuren beobachten konnten.

Die Reinheit der Säure wird ferner daran erkannt, dass, wenn die geschmolzene und fein gepulverte Säure mit Aether behandelt wird, die ätherische Lösung nach dem Verdunsten auf dem Wasserbade weder einen syrupförmigen Rückstand noch warzige oder kugelförmige Krystallaggregate, sondern deutlich ausgebildete tafelförmige Krystalle hinterlässt, welche noch auf dem heissen Wasserbade und nicht erst nach dem Erkalten sich abscheiden.

Die reine bei der Oxydation des Ricinusöls und, wie wir noch später ausführlicher nachweisen werden, auch bei der Oxydation des Erdnussöls entstehende Pimelinsäure krystallisirt aus Wasser in grossen breiten, zu Büscheln vereinigten tafelförmigen, in der Flüssigkeit durchsichtigen, nach dem Trocknen aber porzellanartig werdenden Krystallen, welche zwischen 105.5 und 106° schmelzen und in der schon oben geschilderten Weise erstarren. Die wässrige Lösung der Pimelinsäure zeigt ähnliche Uebersättigungserscheinungen, wie die der Bernsteinsäure und Adipinsäure. Eine heisse Lösung der Pimelinsäure, welche viel mehr Säure aufgenommen hat, als der Löslichkeit derselben bei gewöhnlicher Temperatur entspricht, bleibt nach der Abkühlung zunächst vollkommen klar und es können Stunden vergehen, ehe die Ausscheidung von Krystallen erfolgt.

Die Zusammensetzung einer Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$, ergibt sich aus folgenden Analysen der freien Säure und ihrer wichtigsten Salze. Zwei Elementaranalysen der freien Säure lieferten:

	I.	II.	$C_7H_{12}O_4$ verlangt
C	52.71	52.40	52.50 pCt.
H	7.62	7.56	7.50 »

Das Baryumsalz, durch Neutralisiren der Säure mit kohlen-saurem Baryt dargestellt, bildet weisse undeutliche blätterige Krystalle, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

Gewichtsverlust 5.84 und 5.87 pCt.

$Ba C_7H_{10}O_4 \cdot H_2O$ verlangt: 5.75 pCt. Baryumgehalt des getrockneten Salzes 46.38 und 46.31 pCt. Baryum; $C_7H_{10}O_4 \cdot Ba$ verlangt 46.44 pCt. Baryum.

Das Bleisalz fällt beim Versetzen der mit Ammoniak neutralisirten Säure mit Bleiacetat als weisser pulveriger Niederschlag aus, welcher wasserfrei ist, und bei der Analyse 56.52 und 56.60 pCt. Blei ergab, während sich für $C_7H_{10}O_4 \cdot Pb$ 56.71 pCt. Blei berechnet.

Das Silbersalz in ähnlicher Weise dargestellt bildet einen weissen sehr feinpulverigen Niederschlag. Es empfiehlt sich, die Fällung im heissen Wasserbade vorzunehmen, weil sich in der Kälte leicht etwas freie Säure beimengt, wodurch die Silberbestimmungen zu niedrig ausfallen.

Gefunden wurden: 1. Fällung 57.72 pCt. Silber; 2. Fällung 57.63 pCt. Silber; die Formel $C_9H_{10}O_4 \cdot Ag_2$ verlangt 57.75 pCt. Silber.

Das Kupfersalz wird beim Fällen des Ammoniums Salzes mit Kupfersulfat als grüner wasserfreier Niederschlag erhalten, welcher auch beim Liegen unter Wasser kein Wasser aufnimmt.

Gefunden wurden: 28.66 und 28.77 pCt. Kupfer. $C_9H_{10}O_4 \cdot Cu$ verlangt: 28.60 pCt. Kupfer.

Diese analytischen Belege beweisen wohl zur Genüge, dass unsere Säure die Zusammensetzung einer Pimelinsäure besitzt. Ueber die Constitution können wir bis jetzt noch keine näheren Angaben machen. Wie es scheint, ist dieselbe verschieden von allen bis jetzt bekannten.

Wir waren anfänglich der Meinung, dass wir die α -Pimelinsäure unter den Händen hätten. Als jedoch im Verlauf der weiteren Reinigung der Schmelzpunkt unserer Säure immer mehr stieg und schliesslich nahezu 106° erreichte, konnte die Identität der beiden Säuren nicht mehr ernstlich aufrecht erhalten werden. Jedenfalls sind hier noch ausführlichere vergleichende Untersuchungen, besonders auch Löslichkeitsbestimmungen der Salze nöthig, um diese Frage endgültig entscheiden zu können. Gegen die Identität mit der α -Pimelinsäure, d. h. einer normalen Dicarbonsäure spricht auch der Umstand, dass unsere Säure jedenfalls zu der Azelaänsäure in naher Beziehung steht, welche durch die Untersuchungen von Dale und Schorlemmer¹⁾, sowie durch die Synthese der normalen Azelaänsäure aus Butyrolfonsäure durch Tönnies²⁾, als nicht normal erkannt worden ist. Von den übrigen Pimelinsäuren kommt die am längsten bekannte, und als Isopropylbernsteinsäure erkannte³⁾, schon ihres viel höheren Schmelzpunktes wegen nicht in Betracht, aber auch mit der von Waltz⁴⁾ dargestellten, bei 91° schmelzenden, normalen Propylbernsteinsäure stimmt unsere Säure im Schmelzpunkt nicht überein. Auch mit den Malonsäurederivaten, von welchen bis jetzt die Diäthylmalonsäure⁵⁾ mit dem Schmelzpunkt 121° und die Isobutylmalonsäure⁶⁾ mit dem Schmelzpunkt 107° dargestellt worden sind, hat unsere Säure, schon wegen Fehlens der für die Malonsäureabkömmlinge charakteristischen Eigenschaft, bei höherer Temperatur unter Kohlen säureabspaltung in eine Fettsäure zu zerfallen, keine Aehnlichkeit.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 199, 149.

²⁾ Diese Berichte XII, 1202.

³⁾ Walz, Ann. Chem. Pharm. 214, 59. — Roser, Ebendasselbst 220, 271.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 58.

⁵⁾ Conrad, Ann. Chem. Pharm. 204, 138.

⁶⁾ Guthzeit, Ann. Chem. Pharm. 209, 236.

Am meisten nähert sich die Oxydationspimelinsäure in ihren Eigenschaften der von Bauer und Schuler¹⁾ aus dem Amylenbromid dargestellten Isopimelinsäure, doch sind auch hier noch ausgedehnte in einer Hand vereinigte vergleichende Untersuchungen nöthig, ehe man diese Frage mit Sicherheit entscheiden kann.

Eine genaue Untersuchung der Oxydationspimelinsäure und ihrer Salze wird gegenwärtig ausgeführt.

Stuttgart, Chem. Labor. d. techn. Hochschule (organisch-synth. Abtheilung). Juli 1884.

499. Carl Hell und G. Lump: Ueber Normalbutylmalonsäure, eine neue isomere Pimelinsäure.

(Eingegangen am 18. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Verschiedenheit der von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Fr. Gantter in den Oxydationsprodukten des Ricinusöls aufgefundenen Pimelinsäure von den bis jetzt bekannten hat das Interesse für neue Isomeren dieser Säure geweckt, um durch die Darstellung solcher von bekannter Constitution und ein vergleichendes Studium ihrer Eigenschaften auch Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution der Oxydationspimelinsäure zu gewinnen. Wir haben daher versucht, von der normalen Capronsäure in bekannter Weise durch Ueberführung in das Monobromsubstitutionsprodukt und Ersatz des Halogenatoms durch die Cyangruppe zu einer Pimelinsäure zu gelangen, welche, da das Halogenatom bei der direkten Substitution in der α -Stellung einzutreten pflegt, als eine Normalbutylmalonsäure betrachtet werden musste. Unsere Versuche haben diese Voraussetzungen in jeder Weise bestätigt.

Zum Ausgangspunkt unserer Versuche diente eine Capronsäure, welche nach Angaben der Bezugsquelle Dr. Th. Schuchardt in Görlitz aus den Rückständen der Gährungsbuttersäure durch fraktionirte Destillation gewonnen war. Sie wurde einer wiederholten Fraktionirung unterworfen und der zwischen 200—207° siedende Antheil mit gleichen Molekülen Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 130° erhitzt, bis die Farbe des Broms verschwunden war und einer weingelben Platz ge-

¹⁾ Jahresber. f. Chem. 1877, 722; 1878, 733.