

163. Robert Otto und Heinrich Beckurts: Zur Kenntniss der Pyrocinchonsäure und Dichloradipinsäure aus α -Dichlorpropionsäure.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

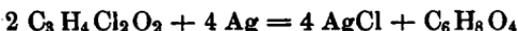
Erster Theil.

(Eingegangen am 9. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

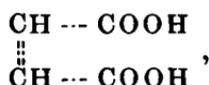
Vor längerer Zeit, im Jahre 1877, haben wir der Gesellschaft in wenigen Worten mitgetheilt, dass bei Einwirkung von sogenanntem molekularem Silber auf in Benzol gelöste α -Dichlorpropionsäure, je nachdem zwei Moleküle der Säure mit zwei oder mit vier Atomen Silber in Reaktion treten, eine bei 185° schmelzende chlorhaltige Säure von der Zusammensetzung einer Dichloradipinsäure nach Gleichung:



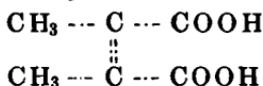
entstehe oder sich, vermuthlich der Gleichung:



entsprechend, eine chlorfreie Säure der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4$ bilde, welche entweder mit der Hydromuconsäure identisch sei, oder wahrscheinlicher noch zu dieser im Verhältniss der Isomerie stehe¹⁾. Im Jahre 1882 hat sodann der Eine von uns auf der 55sten Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Eisenach der chemischen Sektion weitere Mittheilungen über die in Rede stehende Reaktion gemacht und namentlich dargelegt, dass in der That in der chlorfreien der unter allen Umständen bei Einwirkung von Silber auf α -Dichlorpropionsäure neben einander entstehenden beiden Säuren eine mit der Hydromuconsäure isomere Verbindung vorliege, dass diese als ein Derivat der Acetylendicarbonensäure:



aus letzterer durch Eintritt von zwei Methylradikalen an Stelle von 2 Wasserstoffatomen entstanden, aufgefasst und demnach als Dimethylacetylendicarbonensäure (Dimethylfumarsäure):



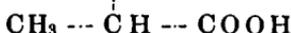
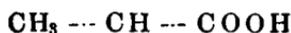
angesprochen werden dürfe. Ferner wurde der Beweis dafür erbracht, dass diese Säure identisch sei mit der nach den Untersuchungen von

¹⁾ Vergleiche diese Berichte X, 1503: Vorläufige Mittheilung über das Verhalten der α -Dichlorpropionsäure gegen molekulares Silber.

H. Weidel und M. v. Schmidt¹⁾ aus der Cinchonsäure durch Abspaltung von Kohlendioxyd nach Gleichung:



entstehenden, als Pyrocinchonsäure bezeichneten, von Roser²⁾ unter den Oxydationsprodukten des Terpentins gefundene Säure, sowie der zuerst von Roser geäußerten Vermuthung ihrer Identität mit den von Schwannert³⁾ als Metacamphresinsäure und Pyrocamphresinsäure beschriebenen Verbindungen beigetreten. Endlich wurde mitgetheilt, dass die Pyrocinchonsäure durch Jodwasserstoffsäure in eine Säure von der Zusammensetzung einer Adipinsäure übergehe, und diese bei 192° schmelzende Säure als Dimethyläthylendicarbonsäure oder Dimethylbernsteinsäure:



die neben der Pyrocinchonsäure bei Einwirkung von molekularem Silber auf α -Dichlorpropionsäure sich bildende Dichloradipinsäure aber als das α -Dichlorsubstitut jener symmetrischen Dimethylbernsteinsäure:



angesprochen⁴⁾. Nach längerer Unterbrechung sind wir in der Lage gewesen, das Studium der beiden in Rede stehenden Säuren in neuerer Zeit wieder aufzunehmen und zu einem gewissen Abschlusse zu bringen, und so glauben wir denn die gewonnenen Resultate der Oeffentlichkeit nicht länger vorenthalten zu sollen, zumal mittlerweile das betreffende Gebiet auch von anderen Forschern betreten worden ist.

Darstellung der Pyrocinchonsäure und Dichloradipinsäure aus α -Dichlorpropionsäure.

Zur Gewinnung der beiden Säuren aus α -Dichlorpropionsäure erhitzt man eine Lösung dieser in dem mehrfachen Volumen reinen Benzols unter Zusatz von etwa dem 4 fachen Gewichte sogenannten

¹⁾ Ueber die Bildung der Cinchomeronsäure aus Chinin und deren Identität mit Pyridindicarbonsäure; diese Berichte XII, 1146 und Weidel: Ueber das Cinchonin, Ann. Chem. Pharm. CLXXIII, 76. Vergleiche auch Weidel und Brix: Zur Kenntniss der Cinchonsäure und Pyrocinchonsäure; Monatshefte für Chemie III, 603; i. A. diese Ber. XV, 2381.

²⁾ Ueber Pyrocinchonsäure und ihre Bildung aus Terpentinöl; diese Berichte XV, 1318 und zur Kenntniss der Xeronsäure und Pyrocinchonsäure; diese Berichte XV, 2012.

³⁾ Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Campher, ätherische Oele und Harze; Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, 77.

⁴⁾ Vergleiche Tageblatt der 55 sten Versammlung deutscher Naturforscher etc. zu Eisenach i. J. 1882, No. 7; auch Chemiker Zeitung VI, 1063.

molekularen Silbers am Rückflusskühler im Oelbade längere Zeit, 40—70 Stunden, eben bis zum Sieden der Flüssigkeit, indem man von Zeit zu Zeit, um der Bildung zusammenhängender Massen von Chlorsilber und metallischem Silber möglichst vorzubeugen, tüchtig umschüttelt, giesst dann die über dem Gemische von Chlorsilber und Silber befindliche braungelbe bis gelbbraune Flüssigkeit noch heiss ab, wäscht jenes Gemisch einige Male mit heissem Benzol aus und lässt die vereinigten klaren Flüssigkeiten erkalten. Es scheiden sich dann, vorausgesetzt, dass die Lösung nicht zu verdünnt ist, in welchem Falle man einen Theil des Benzols abdestillirt, kleine krümelige Krystalle ab, die aus Dichloradipinsäure bestehen, welche gesammelt, mit kaltem Benzol gewaschen, durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle leicht in den Zustand völliger Reinheit übergeführt werden können. Da die Dichloradipinsäure in kaltem Benzol nur ausserordentlich wenig löslich ist und auch in heissem sich nicht eben leicht löst, so enthält die von den Krystallen abgehende Benzol-Mutterlauge (M) kaum noch eine nennenswerthe Menge der Säure, wogegen in dem Gemische von Silber und Chlorsilber noch ein beachtenswerther Antheil der Säure sich befindet, wenn jenes nicht mit sehr grossen Mengen siedenden Benzols extrahirt wurde. Zur Gewinnung dieser Reste von Säure zieht man jenes Gemisch wiederholt mit kleinen Mengen heissen Wassers aus, verdunstet die vereinigten Flüssigkeiten bis fast zur Trockne und reinigt die dabei resultirenden Krystalle auf angegebene Weise. In der von der Dichloradipinsäure getrennten Benzollösung (M) befindet sich die Pyrocinchonsäure, wie schon gesagt, neben dem sehr geringen Reste von Dichloradipinsäure, sowie der etwa unverändert gebliebenen Dichlorpropionsäure und nicht näher definirbaren wahrscheinlich secundären Zersetzungsprodukten derselben. Zur Gewinnung der Pyrocinchonsäure destillirt man von M den grössten Theil des Benzols ab, lässt den Destillationsrückstand in einem verschlossenen Gefässe in der Kälte beiläufig 12 Stunden stehen, entfernt etwa noch ausgeschiedene Krystalle von Dichloradipinsäure und dunstet schliesslich von der Mutterlauge das Benzol bei gelinder Wärme, am besten durch Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur in einem flachen Gefässe ab. Vermischt man dann das so resultirende meistens dunkelbraune Oel mit dem mehrfachen Volumien Wasser, so gehen unveränderte Dichlorpropionsäure, wie auch die entstandenen Nebenprodukte in Lösung, während die Pyrocinchonsäure anfangs ölig, bald aber blättrig krystallinisch werdend, zurückbleibt. Man reinigt die bräunlich gelbe Säure durch Umkrystallisiren aus heissem, mit wenig Alkohol vermischem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle oder noch leichter durch Destillation mit Wasserdämpfen, wobei sie sofort in blendend weissen Massen resultirt, auch wenn sie dunkelbraun gefärbt war.

Die Ausbeute an Pyrocinchonsäure und Dichloradipinsäure bleibt weit hinter der theoretischen zurück, und scheint ausser von der Zeitdauer des Erhitzens und der molekularen Beschaffenheit des Silbers auch von anderen nicht näher anzugebenden Umständen abhängig zu sein, wie aus den folgenden Daten sich ergibt.

Angewandte Dichlorpropionsäure g	An- gewandtes Silber g	Dauer des Erhitzens Stunden	Ausbeute an	
			Pyro- cinchon- säure g	Dichlor- adipin- säure g
380	700	50	25	50
225	900	40	30	30
240	950	60	40	20
240	950	70	24	5
240	950	44	35	30
240	950	44	10	30

Zahlreiche Versuche, durch Aenderung der Bedingungen eine besseren Ausbeute zu erzielen, haben leider keinen Erfolg gehabt; erhitzt man die Dichlorpropionsäure mit der zur Bildung von Dichloradipinsäure oder Pyrocinchonsäure der Theorie nach erforderlichen Menge von Silber (je 143 Theile Säure mit 108 resp. 216 Theile Silber), so entsteht keineswegs allein Dichloradipinsäure resp. Pyrocinchonsäure, sondern stets ein Gemenge beider, aber es bleibt dann immer eine sehr grosse Menge von Dichlorpropionsäure unzersetzt, auch wenn man das Erhitzen länger als bei den oben angezogenen Versuchen geschah, fortsetzt. Wurde bei Innehaltung des Verhältnisses von 4 Theilen Silber auf 1 Theil Säure länger als 70 Stunden erhitzt, so schien dadurch die Ausbeute eher verringert als vermehrt zu werden. Von wesentlichem Einflusse auf die Ausbeute ist die Beschaffenheit des metallischen Silbers; je feiner vertheilt, »molekularer« dasselbe ist, um so besser wirkt es. Wir stellten ein solches Präparat dar durch Reduktion von frisch gefälltem, mit dem doppelten Gewichte Natronlauge von dem spec. Gewicht 1.35 übergossenen Chlorsilbers, durch Traubenzucker in der Wärme, und durch Auswaschen des hellgrauen, relativ voluminösen Produktes anfangs mit Essigsäure enthaltendem, schliesslich mit reinem Wasser. Das bei dem Prozess der Ueberführung der Dichlorpropionsäure in Dichloradipinsäure und Pyrocinchonsäure chemisch unverändert bleibende Silber ist, wahrscheinlich weil es seine »molekulare« Beschaffenheit eingebüsst hat, grobkörniger geworden ist, zur Darstellung neuer Mengen der Säuren nicht mehr recht geeignet, auch wenn man

das beigemengte Chlorsilber — durch Behandlung mit Ammoniak — aus ihm entfernt. Es empfiehlt sich deshalb, jenes Gemenge von Chlorsilber und Silber mit Natronlauge und Traubenzucker zu behandeln, das resultierende Silber in Silbernitrat, dieses in Chlorsilber überzuführen und erst das aus diesem auf dem angegebenen Wege der Reduktion entstehende Metall zu den Versuchen benutzen. Endlich ist es erforderlich zu der Darstellung der in Rede stehenden Säuren eine reine, zwischen $186-190^{\circ}$ siedende α -Dichlorpropionsäure zu verwenden, namentlich auch eine solche, die eventuell durch Verweilen über Aetzkalk von beigemengtem Chlorwasserstoff befreit wurde und nach Beseitigung dieses nicht mehr stechend riecht. Als bei einem Versuche eine solche abnorme Säure, welche jedoch zwischen den richtigen Temperaturgrenzen siedete, angewandt wurde, resultirten fast nur ölige, dunkle Produkte von nicht bekannter Zusammensetzung.¹⁾ Erhitzt man Silber und Dichlorpropionsäure bei Ausschluss von Benzol auf ungefähr 180° , so vollzieht sich der Prozess in weit kürzerer Zeit. 50 g Säure mit 100 g Silber 4 Stunden auf die angegebene Temperatur erhitzt lieferten 10 g Pyrocinchonsäure und aus 130 g Säure und 380 g Silber wurden unter gleichen Bedingungen 30 g Pyrocinchonsäure erhalten. Die Menge der bei beiden Versuchen zusammen resultirenden Dichloradipinsäure betrug nur ungefähr 5 g.²⁾ Endlich wollen wir noch erwähnen, dass beim Erhitzen der Dichlorpropionsäure in Benzol mit einem Gemenge von Silber und Sand — zur Vermehrung der Berührungspunkte — die Ausbeute an Pyrocinchonsäure und Dichlor-

¹⁾ Wir haben mehrfach beobachtet, dass aus anscheinend reinem, zwischen $103-107^{\circ}$ siedendem α -Dichlorpropionitril bei Behandlung mit Schwefelsäure und Wasser (vgl. diese Berichte X, 262) eine stark salzsäurehaltige Dichlorpropionsäure resultirte, welche auch nach Beseitigung des Chlorwasserstoffs durch Verweilen über Kalk noch einen stechenden, von dem der Dichlorpropionsäure durchaus abweichenden Geruch zeigte. Von einem solchen Präparate ist oben die Rede. Vielleicht enthielten derartige Präparate durch Abspaltung von Salzsäure aus der Dichlorpropionsäure entstandene Chlorakrylsäure.

²⁾ Ein Versuch, die α -Dichlorpropionsäure durch Erhitzen mit Silberamalgam in Benzol zu reduciren, hatte gar keinen Erfolg. Veranlassung zu dem Versuche gab der Gedanke, dass aus dem bei etwaiger Reaktion entstehenden Chlorsilber durch das metallische Quecksilber, unter Bildung von Chlorquecksilber, das Silber regenerirt werden könnte und dass es so möglich sein würde, mittelst einer kleinen in Quecksilber enthaltenen Menge Silber beliebig grosse Mengen von Chlorpropionsäure zu reduciren. Bei dem Versuche wurden 15 g Säure mit einem Amalgam aus 22.5 g Silber und 180 g Quecksilber 34 Stunden in Benzol erhitzt.

adipinsäure nicht vermehrt und auch der Bildungsprozess nicht beschleunigt wurde.¹⁾

I. Pyrocinchonsäure.

Pyrocinchonsäureanhydrid. Die Pyrocinchonsäure selbst ist nicht darstellbar, sondern existirt nur in Gestalt ihres Anhydrids, welches sich aber mit Basen zu Salzen vereinigt, die auf die eigentliche zweibasische Säure bezogen werden können; versucht man aus diesen die Säure durch mineralische Säuren in Freiheit zu setzen, so zerfällt sie sofort in Wasser und ihr Anhydrid. So ist denn auch die auf dem oben angegebenen Wege resultirende, als Pyrocinchonsäure bezeichnete Verbindung keineswegs die Säure selbst, sondern deren Anhydrid, und dem entsprechend wurde bei der Darstellung der Verbindung aus Dichlorpropionsäure und molekularem Silber regelmässig die Bildung von Wasser beobachtet. Durch diese spontane Anhydridbildung stellt sich die Verbindung, worauf schon Roser (a. a. O.) hingewiesen hat, an die Seite der ebenfalls der Reihe der ungesättigten Dicarbonsäuren $C_n H_{2n-4} O_4$ angehörenden Xeronsäure, $C_8 H_{12} O_4$, welche von Fittig²⁾ als ein bei der Darstellung des Citraconsäureanhydrids auftretendes Nebenprodukt beobachtet wurde und nach ihrem von Roser (a. a. O.) studirten Verhalten bei der Oxydation mittelst Chromsäure als Diäthylfumarsäure aufgefasst werden darf, sowie auch an die Seite der von C. L. Reimer³⁾ aus Benzylcyanid erhaltenen Diphenylfumarsäure (Stilbendicarbonsäure), $C_{16} H_{12} O_4$. Beide Verbindungen existiren nur in ihren Salzen; bei der Zersetzung dieser mittelst stärkerer Säuren zerfallen sie sofort in Wasser und ihre Anhydride.

Die Elementaranalyse des Pyrocinchonsäureanhydrids, die mit Präparaten von 4 verschiedenen Darstellungen ausgeführt wurde, führte zu Zahlen, welche zu der Formel $C_6 H_6 O_3$ stimmen.

I.	0.2140 g	gaben	0.4496 g	Kohlensäure	und	0.1002 g	Wasser.
II.	0.2987 g	»	0.6284 g	»	»	0.1346 g	»
III.	0.4028 g	»	0.8418 g	»	»	0.1840 g	»
IV.	0.1332 g	»	0.2803 g	»	»	0.0585 g	»

¹⁾ Ob bei Anwendung von Dichlorpropionsäureäther, statt der freien Säure, die Ausbeute sich günstiger gestaltet, beabsichtigen wir durch Versuche festzustellen.

²⁾ Ueber die Xeronsäure, ein neues Derivat der Citronensäure. Ann. Chem. Pharm. CLXXXVIII, 59.

³⁾ Ueber die Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid und Phenyllessigsäure bei hoher Temperatur. Diese Berichte XIII, 742 und XIV, 1797.

Berechnet nach Formel $C_6H_6O_3$			Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	72	57.1	57.3	57.4	57.0	57.3 pCt.
H_6	6	4.8	5.2	5.0	5.1	4.9 »
O_3	48	38.1	—	—	—	— »
	126	100.0.				

Wie schon erwähnt, ist die Verbindung völlig identisch mit der zuerst von Weidel und Schmidt aus Cinchonsäure erhaltenen und später von Roser unter den Produkten der Oxydation des Terpentinöls gefundenen gleich zusammengesetzten Verbindung, für welche Weidel und Schmidt nach ihrer Entstehung aus Cinchonsäure den passenden Namen Pyrocinchonsäure vorgeschlagen haben.

Das Pyrocinchonsäureanhydrid bildet, übereinstimmend mit den Angaben Roser's, ähnlich der Benzoësäure, grosse, weisse, starkglänzende Blätter oder Tafeln, die sich sehr wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether oder Benzol, wie auch in Chloroform lösen, bei 95.5^{01}) schmelzen, bei 223^0 ohne wesentliche Zersetzung destilliren, leicht, schon beim Liegen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur sublimiren und sich ebenso leicht mit Wasserdämpfen verflüchtigen lassen.

Die krystallographischen Eigenschaften des Pyrocinchonsäureanhydrids sind von Hrn. Dr. Fock im mineralogischen Institut des Hrn. Prof. Groth festgestellt und von letzterem uns gütigst wie folgt mitgetheilt worden²⁾.

»Rhombisch $a : b : c = 0.2010 : 1 : 0.3317$. Tafelförmige Krystalle mit vorherrschenden $b = (010) \infty \check{P} \infty$, oder langprismatisch nach derselben Fläche und $a = (100) \infty \bar{P} \infty$. Am Ende $r = (101) \bar{P} \infty$ und $q = (011) \check{P} \infty$.

Das aus Alkohol krystallisirte Präparat zeigt nur dünne Blättchen nach b.

Spaltbar b (010) vollkommen. Optische Axenebene für Roth und Gelb b (010), für Grün u. s. w. (001) o $\check{P} \infty$.

Die wässrige Lösung des Pyrocinchonsäureanhydrids reagirt stark sauer, schmeckt süß, hinterher im Schlunde brennend, und macht aus den Lösungen der Alkalicarbonate Kohlensäure frei, unter Bildung

¹⁾ Roser hat den Schmelzpunkt zu 96^0 gefunden; Weidel und Brix geben den der sublimirten Substanz zu 95.1^0 , den der aus Wasser krystallisirten zu 94.2^0 an.

²⁾ Vergl. auch Fock, Zeitschrift für Krystallographie VII, 48 und Brezina, Monatshefte f. Chem. III, 608.

von pyrocinchonsauren Salzen, welche der Formel $C_6H_6Me_2O_4$ entsprechen. Aus den Lösungen dieser scheiden Mineralsäuren, wie schon gesagt, nicht die Säure selbst, sondern deren Anhydrid aus.

Pyrocinchonsaures Natrium. Zur Darstellung des Salzes wurde wiederholt eine wässrige Lösung von Natriumcarbonat in gelinder Wärme mit einer gleichen Lösung von Pyrocinchonsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, dann zur Verflüchtigung der freien Pyrocinchonsäure kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt und eingedunstet. Aus der ganz concentrirten Salzlösung scheidet sich das Natriumsalz (I) in Gestalt weisser, undeutlicher, blumenkohlartiger Formen mit $1\frac{1}{2}$ Molekül Wasser ab.

Versetzt man die concentrirte wässrige Lösung mit reichlichen Mengen absoluten Alkohols, so wird das Salz in Form eines weissen, sehr voluminösen, kleisterartigen Niederschlages gefällt, welcher beim Trocknen auf einer porösen Thonplatte unter beträchtlicher Volumverminderung sich in eine weisse, krystallinische Masse verwandelt. Das so erhaltene lufttrockne Salz (III) entspricht der Formel $(C_6H_6Na_2O_4)_2, \frac{1}{2}H_2O$. Wäscht man das aus Wasser erhaltene Salz mit absolutem Alkohol und trocknet es dann (II), so entspricht es der Formel $C_6H_6Na_2O_4, \frac{1}{2}H_2O$.

0.2838 g lufttrocknen, aus Wasser erhaltenen Salzes (I) verloren bei 120° 0.0189 g $H_2O = 6.7$ pCt. und gaben 0.1998 g $Na_2SO_4 = 22.8$ pCt. Na.

Die Formel $C_6H_6Na_2O_4, 1\frac{1}{2}H_2O$ verlangt 6.6 pCt. H_2O und 22.8 pCt. Na.

0.2380 g des lufttrocknen Salzes II verloren bei 130° 0.0105 g $H_2O = 4.4$ pCt. H_2O und gaben 0.1750 g $Na_2SO_4 = 23.8$ pCt. Na.

0.6582 g desselben Salzes gaben bei 130° 0.0282 g $H_2O = 4.3$ pCt. H_2O .

Die Formel $C_6H_6Na_2O_4, \frac{1}{2}H_2O$ verlangt 4.5 pCt. H_2O und 23.3 pCt. Na.

0.2725 g des lufttrocknen Salzes III verloren bei 135° 0.0075 g $H_2O = 2.8$ pCt. H_2O .

0.1852 g des gleichen Salzes verloren bei 130° 0.0042 g $H_2O = 2.3$ pCt. H_2O und gaben 0.1365 g $Na_2SO_4 = 23.9$ pCt. Na.

Die Formel $(C_6H_6Na_2O_4)_2, \frac{1}{2}H_2O$ verlangt 2.3 pCt. H_2O und 23.9 pCt. Na.

I. 0.2260 g bei 120° getrockneten Salzes gaben 0.1700 g Na_2SO_4 .

II. 0.2275 g des gleichen Salzes gaben 0.1750 g Na_2SO_4 .

III. 0.2775 g eines bei 120° getrockneten Salzes einer anderen Darstellung gaben 0.2060 g Na_2SO_4 .

IV. 0.1810 g eines bei 120° getrockneten Salzes einer dritten Darstellung gaben 0.1365 g Na_2SO_4 .

V. 0.2688 g desselben Salzes gaben 0.2017 g Na_2SO_4 .

VI. 0.2688 g des gleichen bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.371 g CO_2 und 0.082 g H_2O .

VII. 0.4204 g des gleichen bei 140° getrockneten Salzes gaben 0.5838 g CO_2 und 0.1340 g H_2O .

VIII. 0.2590 g des gleichen bei 140° getrockneten Salzes gaben 0.3626 g CO_2 und 0.0810 g H_2O .

Berechnet nach Formel

Berechnet nach Formel			Gefunden							
	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_4$		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C_6	72	38.3	—	—	—	—	—	37.7	37.9	38.2 pCt.
H_6	6	3.2	—	—	—	—	—	3.4	3.5	3.5 »
Na_2	46	24.5	24.4	24.9	24.0	24.4	24.4	—	—	— »
O_4	64	34.0	—	—	—	—	—	—	—	— »
	188	100.0.								

Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Bleizucker und Quecksilberchlorid weisse Niederschläge, von denen ersterer unter dem Mikroskope undeutlich krystallinisch erscheint, mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung¹⁾; Silbernitrat fällt die Lösung weiss, voluminös; das Silbersalz ist in Wasser sehr schwer löslich und wird am Lichte kaum verändert.

Das saure Natriumsalz der Pyrocinchonsäure scheint nicht existenzfähig; als eine Lösung des Anhydrids in ganz verdünntem Weingeist in zwei Hälften getheilt, der eine Theil mit Natriumcarbonat neutralisirt und dem anderen zugefügt wurde, schieden sich beim Verdunsten der Lösung blättrige Krystalle vom Pyrocinchonsäureanhydrid, schliesslich blumenkohlartige Gebilde des neutralen Salzes aus; ebenso fällt absoluter Alkohol aus der Lösung das neutrale Salz in Gestalt einer gallertartigen Masse, während die davon abgehende weingeistige Flüssigkeit beim Verdunsten bei 95—96° schmelzende Krystalle von Pyrocinchonsäureanhydrid gab.

Pyrocinchonsaures Baryum, $\text{C}_6\text{H}_6\text{BaO}_4$. Dasselbe wurde durch Neutralisation der wässrigen Lösung des Anhydrids mit einem Ueberschuss von Baryumhydroxyd, Entfernung des Ueberschusses der Base mittelst Kohlensäure u. s. w. dargestellt. Weisse fettglänzende, in heissem Wasser übereinstimmend mit der Beobachtung von Roser, weniger als in kaltem Wasser lösliche Blättchen.

I. 0.2070 g lufttrocknen Salzes geben 0.1720 g BaSO_4 .

II. 0.353 g des gleichen Salzes geben 0.3375 g CO_2 und 0.085 g H_2O .

¹⁾ Nach Roser soll die Färbung blutroth sein.

Berechnet für Formel				Gefunden	
$C_6H_6BaO_4$					
C_6	72	25.8	—	26.1	pCt.
H_6	6	2.2	—	2.6	»
Ba	137	49.1	49.0	—	»
O_4	64	22.9	—	—	»
	279	100.0			

Pyrocinchonsaures Calcium, $C_6H_6CaO_4, H_2O$. Auf Zusatz von Chlorcalcium zu einer concentrirten wässrigen Lösung von pyrocinchonsaurem Natrium schied sich das Salz in Gestalt einer kleisterartigen Masse aus, welche sich beim Kochen mit Wasser unter beträchtlicher Volumverringernng in kleine weisse glanzlose Blättchen verwandelte, welche von der siedend heissen Flüssigkeit getrennt, mit heissem Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und analysirt wurden.

0.2319 g des Salzes verloren beim Erhitzen bis auf 140° 0.0230 g $H_2O = 9.9$ pCt. H_2O .

0.2362 g eines Salzes von einer anderen Bereitung verloren unter gleichen Bedingungen 0.0223 g $H_2O = 9.4$ pCt. H_2O .

0.212 g bei 140° g getrockneten Salzes gaben 0.157 g $CaSO_4 = 21.8$ pCt. Ca.

0.209 g des gleichen Salzes gaben 0.1575 g $CaSO_4 = 22.2$ pCt. Ca.

Berechnet für $C_6H_6CaO_4, H_2O = 9.0$ pCt. H_2O .

Berechnet für $C_6H_6CaO_4 = 22.0$ pCt. Ca.

Nach Roser und auch nach Weidel und Brix ist das Salz wasserfrei¹⁾. Uebereinstimmend mit den bezüglichen Angaben dieser löste das Salz sich weniger in heissem als in kaltem Wasser, ganz wie das entsprechende Baryumsalz.

Pyrocinchonsaures Zink. Eine verdünnte wässrige Lösung von Pyrocinchonsäureanhydrid wurde mit einem Ueberschuss von basischem Zinkcarbonat einige Zeit gekocht, vom Ungelösten filtrirt und eingedunstet. Es schied sich ein Salz in kleisterartigen Massen ab, welche gesammelt, mit Alkohol gewaschen, beim Trocknen unter beträchtlicher Volumverminderung krystallinische Struktur annahmen. Das Salz, welches selbst in siedendem Wasser sehr wenig löslich war, enthielt nach dem Trocknen bei $120-130^{\circ}$ 36.5 pCt. Zink und scheint hiernach ein basisches Salz zu sein, da das neutrale Zinksalz der Pyrocinchonsäure, entsprechend der Formel $C_6H_6ZnO_4$, 31.4 pCt. Zink enthält.

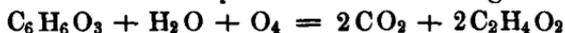
¹⁾ Weidel und Brix analysirten ein Salz, welches sie beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung erhielten. Auf welchem Wege Roser das Salz darstellte, ist aus der Abhandlung nicht ersichtlich.

Pyrocinchonsäureäthyläther. Die Verbindung, welche sich leicht durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von Pyrocinchonsäureanhydrid mit Chlorwasserstoff u. s. w. darstellen liess, bildete, übereinstimmend mit der bezüglichen Angabe von Roser, eine etwa bei 240° unzersetzt siedende farblose dünnflüssige Flüssigkeit.

Pyrocinchonsäuremethylether. Bemerkenswerther Weise durch Erhitzen von pyrocinchonsaurem Silber mit Jodmethyl, welches freies Jod enthielt, erhalten. Farblose Flüssigkeit, die bei der Verseifung Pyrocinchonsäure gab. Bekanntlich entstehen die Aether der Maleinsäure, womit, wie unten entwickelt werden wird, die Pyrocinchonsäure vergleichbar ist, auf demselben Wege nur bei völliger Abwesenheit von Jod, sonst bilden sich Fumarsäureäther.

Pyrocinchonimid. Wie das von Weidel aus Cinchonsäure erhaltene Anhydrid, so verwandelte sich auch unser Pyrocinchonsäureanhydrid beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in geschlossener Röhre während 2 Stunden auf 100° in Pyrocinchonimid, welches übereinstimmend mit den bezüglichen Angaben von Weidel und Brix sich aus der Lösung beim Verjagen des Alkohols und Ammoniaks in durchsichtigen stark glänzenden, dem Pyrocinchonsäureanhydrid ähnlichen Blättchen abschied. Diese schmeckten süß, hinterher bitter, rochen schon bei gewöhnlicher Temperatur entfernt nach Jodoform, waren in siedendem Wasser ziemlich löslich, in Alkohol leicht löslich und schmolzen bei 118—119°. (Nach Weidel und Brix liegt der Schmelzpunkt (uncorr.) bei 118°). Die salzsaure Lösung des Imids gab mit Platinchlorid ein chromgelbes, aus kleinen regulären Oktaedern bestehendes Doppelsalz.

Verhalten des Pyrocinchonsäureanhydrids gegen ein Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Wie Roser angegeben hat, wird das aus Terpentinöl erhaltene Anhydrid durch Chromsäure leicht entsprechend der Gleichung:



in Kohlensäure und Essigsäure verwandelt. Dieselben Produkte lieferte auch unser Anhydrid beim gelinden Erwärmen mit einem Gemische von rothem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure. Als keine Einwirkung mehr stattfand, wurde nach Zusatz von etwas Wasser die Essigsäure abdestillirt, in das Silbersalz verwandelt und dieses nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser analysirt.

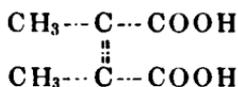
0.3700 g des Salzes gaben 0.2390 g Ag = 64.6% Ag.

Die Formel $\text{C}_2\text{H}_3\text{AgO}_2$ verlangt 64.7% Ag.

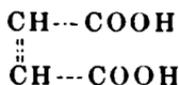
Bildung von Pyrocinchonsäure aus α -Dibrompropionsäure mittelst molekularen Silbers. Auch aus α -Dibrompropionsäure entsteht bei Einwirkung von molekularem Silber Pyrocinchonsäure und anscheinend sogar noch leichter als aus dem entsprechenden Dichlorsubstitut.

40 g α -Dibrompropionsäure (Schmelzpunkt 61°) wurden in dem mehrfachen Gewichte Benzol gelöst und unter Zusatz von 150 g Silber 70 Stunden bis zum Sieden erhitzt¹⁾; auf dem oben angegebenen Wege wurden aus der resultirenden Benzollösung 4 g Pyrocinchonsäureanhydrid erhalten, welches alle diese Verbindung charakterisirenden Eigenschaften zeigte. Ebenso wurde beim Erhitzen von 20 g α -Dibrompropionsäure mit 50 g Silber ohne Zusatz von Benzol 3 Stunden auf etwa 200° eine Masse erhalten, der sich durch Benzol einige Gramm Pyrocinchonsäure entziehen liessen. Das Filtrat von der aus dem Verdunstungsrückstande der Benzollösung mit Wasser abgetrennten Pyrocinchonsäure hinterliess in gelinder Wärme eingedunstet bei beiden Versuchen eine dicke braune stark saure Masse, die — auch bei längerem Stehen — keine Krystalle abschied und worin neben unveränderter Dibrompropionsäure wahrscheinlich die der Dichloradipinsäure entsprechende, vielleicht nicht krystallisirbare Bromverbindung enthalten war. Wasser entzog dem mit Benzol extrahirten Gemische von Bromsilber und Silber nichts Wesentliches.

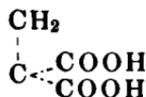
Constitution der Pyrocinchonsäure. Was nun die Constitution der Pyrocinchonsäure anbelangt, so spricht ihre Entstehung aus α -Dichlorpropionsäure oder der entsprechenden Bromverbindung, durch Einwirkung von Silber bei einer 80° kaum übersteigenden Temperatur, ganz entschieden dafür, dass die Säure die durch die Formel:



ausgedrückte Constitution besitzt, demnach als symmetrische Dimethylacetylendicarbonsäure oder im Falle man sich berechtigt hält, die Maleinsäure nach der Bildung ihres Esters aus dem Dichloressigsäureäther bei Einwirkung von Natrium oder Silber sowie gegenüber ihrer Synthese aus β -Bromakrylsäure, Cyankalium und Kalilauge als eine symmetrische Verbindung von der Formel:



anzusehen, als Dimethylmaleinsäure aufzufassen ist. Zu Gunsten dieser Annahme, dass die Pyrocinchonsäure das Dimethylsubstitut der Maleinsäure und nicht der isomeren asymmetrischen Fumarsäure:



¹⁾ Schon beim Stehen der Mischung bei gewöhnlicher Temperatur bildete sich Bromsilber.

in eine isomere Verbindung gerichteten Versuche haben nun aber das gehoffte Resultat nicht ergeben. Weder beim Erhitzen des Pyrocinchonsäureanhydrids mit Wasser im geschlossenen Rohre drei Stunden auf 150° noch mit Jodwasserstoffsäure ebenfalls unter Druck auf 110° , noch mit Salzsäure unter gewöhnlichem Drucke wurde die Verbindung verändert, und ebenso wenig erlitt der Aethyläther der Pyrocinchonsäure beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 100° unter Zusatz von Jod irgend eine Veränderung.

Die Pyrocinchonsäure verhält sich hiernach wie die Reimer'sche Stilbendicarbonsäure. Bei allen Versuchen, in welchen das Anhydrid dieser Säure resp. deren Aethyläther mit Salzsäure, Bromwasserstoff, Brom, Jod, Barytwasser auf 200° und darüber erhitzt wurde, zeigte sich, dass die Verbindung unverändert blieb.

Es wird sich aus dem Nachstehenden ergeben, in wie weit die Annahme, dass die Pyrocinchonsäure die symmetrische Dimethylacetylendicarbonsäure ist, mit ihrem Verhalten bei der Reduktion im Einklange steht.

Verhalten der Pyrocinchonsäure gegen Reduktionsmittel. Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure.¹⁾

Aus dem Pyrocinchonsäureanhydrid entstehen bei der Reduktion durch Jodwasserstoff zwei Butylendicarbonsäuren (Adipinsäuren).

24 g des Anhydrids wurden in vier Röhren vertheilt mit je 10 ccm wässriger Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.905 24 Stunden auf 220° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren war kaum Druck vorhanden. Der durch Jod stark braun gefärbte Inhalt derselben wurde zur Beseitigung des Jods und des etwa noch vorhandenen unzersetzten Anhydrids mit Wasserdämpfen destillirt, hierauf der nahezu farblose Destillationsrückstand bei mässiger Wärme bis zum Erscheinen der Krystallhaut eingedunstet und dann erkalten gelassen. Es wurden so weisse harte prismatische Krystalle erhalten, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist bei $193-194^{\circ}$ schmolzen und die Zusammensetzung einer Adipinsäure besaßen. Aus den Mutterlaugen dieser ersten Krystallisation wurde zunächst noch eine wesentliche Menge derselben Krystalle, schliesslich — aus den letzten Mutterlaugen — sehr leicht lösliche Krystalle einer zwischen $118-120^{\circ}$ schmelzenden, mit jener Adipinsäure isomerischen Säure erhalten.

Adipinsäure vom Schmelzpunkt $193-194^{\circ}$. Die Analyse der Verbindung führte zu folgenden Resultaten:

¹⁾ An diesen Versuchen hat Herr Dr. Fritzsche, damals Assistent am Laboratorium, wesentlichen Antheil genommen.

- I. 0.2576 g gaben 0.4610 g CO₂ und 0.1650 g H₂O.
 II. 0.1670 g gaben 0.297 g CO₂ und 0.1065 g H₂O.
 III. 0.2259 g gaben 0.405 g CO₂ und 0.143 g H₂O.

	Berechnet nach			Gefunden		
	Formel	C ₆	H ₁₀	O ₄	I.	II.
C ₆	72	49.31		48.85	48.4	48.9
H ₁₀	10	6.85		7.11	7.09	7.03
O ₄	64	43.84		—	—	
	146	100.00				

Die Säure krystallisirt entweder in kleinen weissen glanzlosen Nadeln, die häufig concentrisch zu einzelnen kugligen Warzen zusammengelagert sind, oder in grösseren glänzenden anscheinend triklinen Prismen, welche in Aether wie in Alkohol sich ziemlich leicht lösen, weniger in Wasser löslich sind. Ihr Schmelzpunkt hängt wesentlich von der Art und Weise wie man bei der Bestimmung desselben vorgeht ab. Wird das Röhrchen mit der Substanz in das auf etwa 190° erhitzte Bad getaucht und die Temperatur langsam gesteigert, so schmilzt die Säure unter Gasentwicklung bei 193—194°. Die Gasentwicklung beruht auf der Abspaltung von Wasser, welches sich in Folge des Ueberganges der Säure in ihr Anhydrid bildet. Verweilt aber das Röhrchen mit der Säure schon von Anbeginn des Erwärmsens in dem Bade, so beginnt der Schmelzprozess bereits bei niedrigerer Temperatur, wahrscheinlich weil dann schon unter der eigentlichen Schmelztemperatur Anhydridbildung stattfindet. Die einmal geschmolzene Säure, d. i. ihr Anhydrid, schmilzt bei 186—187°, und denselben Schmelzpunkt zeigte das nach dem Anschütz'schen Verfahren¹⁾ aus der Adipinsäure mittelst Acetylchlorid vergleichshalber dargestellte Anhydrid. Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dass die in Rede stehende Säure identisch ist mit der Butylendicarbonsäure, welche ungefähr gleichzeitig mit uns Roser²⁾ aus Pyrocinchonsäure auf dem gleichen Wege, sowie Weidel und Brix aus derselben Säure durch Reduktion mittelst Natriumamalgam³⁾ und v. Meyer⁴⁾ aus dem Kyan-

¹⁾ Diese Berichte X, 325.

²⁾ Die betreffende Mittheilung findet sich in dem anfangs Oktober ausgegebenen Hefte des Jahrganges 1882 dieser Berichte auf S. 2012. Sie ist eingegangen am 15. August. Der obenerwähnte Vortrag über Pyrocinchonsäure etc. wurde auf der Naturforscherversammlung am 19. September desselben Jahres gehalten.

³⁾ Sitzungsberichte der mathem. naturw. Klasse der K. K. Akademie der Wissenschaften zu Wien, Jahrgang 1882, S. 337. Zur Kenntniss der Cinchonsäure und Pyrocinchonsäure. Vorgelegt am 13. Juli 1883.

⁴⁾ Ueber Kyanäthin und daraus hervorgehende neue Basen. 2. Abhdlg. Journ. f. pract. Chem. (2) XXVI, 337.

äthin erhalten haben. Roser ist geneigt die Säure als *asymmetrische Dimethylbernsteinsäure* aufzufassen, Weidel und Brix bezeichnen sie als *Hydropyrocichonsäure* und v. Meyer beschreibt sie als *Isoadipinsäure*. Nach Roser schmilzt die Säure unter Zersetzung (Wasserabspaltung) bei 190°, nach Weidel und Brix bei 189°, die »durch vorsichtige Sublimation« erhaltene und, wie aus dem oben Mitgetheilten sich ergibt, dabei in Anhydrid (dessen Schmelzpunkt wir bei 186 bis 187° fanden) übergehende Säure bei 186.5°. v. Meyer¹⁾ fand den Schmelzpunkt »gegen 190°«.

Natriumsalz. Das durch Neutralisation der wässrigen Lösung der Säure mittelst Natriumcarbonat erhaltene Natriumsalz war in Wasser sehr leicht löslich und nicht zur Krystallisation zu bringen.

Calciumsalz, $C_6H_8CaO_4, 1\frac{1}{2}H_2O$, durch Sättigung der wässrigen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat dargestellt. Weisse, seidenglänzende, selbst in heissem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln, die sich aber aus ihrer Lösung erst bei starkem Eindunsten wieder abscheiden und übereinstimmend mit der Beobachtung von Weidel und Brix $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O enthalten.

0.2910 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 110° 0.0355 g H_2O = 12.2 pCt. H_2O .

Die Formel $C_6H_8CaO_4, 1\frac{1}{2}H_2O$ verlangt 12.8 pCt. H_2O .

Nach Weidel verliert das Salz erst bei 180° sein Krystallwasser.

Strontiumsalz, $C_6H_8SrO_4, 1\frac{1}{2}H_2O$. Wie das Calciumsalz dargestellt. In Wasser schwer lösliche Nadeln.

0.2252 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° 0.0247 g H_2O = 10.9 pCt. H_2O .

0.3445 g des gleichen Salzes verloren bei 130° 0.041 g H_2O = 11.8 pCt. H_2O .

Die Formel $C_6H_8SrO_4, 1\frac{1}{2}H_2O$ verlangt 10.5 pCt. H_2O .

0.2005 g bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.1563 g $SrSO_4$ = 36.8 pCt. Sr.

0.3035 g des gleichen Salzes gaben 0.236 g $SrSO_4$ = 36.1 pCt. Sr.

Die Formel $C_6H_8SrO_4$ verlangt 36.5 pCt. Sr.

Bleisalz, $C_6H_8PbO_4, 3H_2O$. Das Salz wurde aus der Lösung des Ammonsalzes durch Bleiacetat nach einiger Zeit als ein weisser krystallinischer Niederschlag gefällt, welcher sich, übereinstimmend mit den betreffenden Angaben von v. Meyer, unter dem Mikroskope aus kurzen, sich durchkreuzenden Tafeln oder breiten Nadeln bestehend zeigte.

¹⁾ v. Meyer hat übrigens seiner Zeit (cf. die oben citirte Abhandlung) durch eine genaue Vergleichung unseres Originalpräparates mit seinem die Identität beider Säuren ganz exakt nachgewiesen. 1 Theil seiner Säure löste sich bei 22° in 97 Theilen, 1 Theil unserer Säure in 94.1 Theilen Wasser.

0.2808 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 120° 0.0333 H_2O = 13.5 pCt. H_2O und gaben 0.212 PbSO_4 = 58.5 pCt. Pb.

Hiernach enthält das Salz 3 Mol. H_2O . Berechnet 13.3 pCt. H_2O und 59.0 pCt. Pb.

Das von v. Meyer erhaltene isoadipinsäure Blei verlor zwischen 100 und 140° kein Wasser; hielt aber bei letzterer Temperatur noch $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser fest. Nach unseren Beobachtungen (siehe den zweiten Theil dieser Arbeit) enthält das Salz zuweilen auch weniger Wasser.

Kupfersalz, $\text{C}_6\text{H}_8\text{CuO}_4$. Aus der Lösung des Natriumsalzes mit Kupfersulfat als ein in Wasser kaum löslicher, schön grüner Niederschlag gefällt.

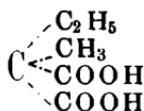
0.1763 g des lufttrockenen Salzes gaben 0.066 g CuO = 30.6 pCt. Cu. $\text{C}_6\text{H}_8\text{CuO}_4$ verlangt 30.4 pCt. Cu.

Adipinsäure vom Schmelzpunkt 118 — 120° . In der Mutterlauge der bei 193 — 194° schmelzenden Butylendicarbonsäure, über deren Constitution wir unsere Ansicht weiter unten mittheilen werden, findet sich, wie schon oben hervorgehoben wurde, noch eine zweite Säure von der Zusammensetzung einer Adipinsäure in geringerer Menge. Diese Säure, welche bei 118 — 120° schmilzt, bildet farblose, durchsichtige, in Wasser, Alkohol und auch in Aether sehr leicht lösliche, stark glänzende prismatische Krystalle, welche sich bei 180° unter lebhafter Gasentwicklung zerlegen (s. unten). Die mit Ammoniak eben neutralisirte Lösung der Säure in Wasser gab mit Silbernitrat einen weissen krystallinischen, schwer löslichen Niederschlag, welcher die der Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{Ag}_2\text{O}_4$ entsprechende Menge Silber enthielt.

0.234 g des lufttrockenen Salzes gaben 0.140 g Ag = 59.9 pCt. Ag. $\text{C}_6\text{H}_8\text{Ag}_2\text{O}_4$ verlangt 60.0 pCt. Ag.

Die Lösung des Ammonsalzes der Säure giebt mit Chlorbarium, Magnesiumsulfat, Nickelsulfat, Kobaltnitrat, Mangansulfat keine Niederschläge, wird aber sofort gefällt durch Bleiacetat, Eisenchlorid und Quecksilberchlorid, wie auch Silbernitrat; Zinksulfat und Kupfersulfat fallen erst nach einiger Zeit und Chlorcalcium erst beim Erwärmen, vermuthlich weil das Calciumsalz der Säure in der Wärme schwerer, als in der Kälte löslich ist.

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dass die Säure identisch ist mit der von M. Conrad und C. A. Bischoff¹⁾ als Aethylmethylmalonsäure:



¹⁾ Isopropyl- und Aethylmethylmalonsäure; Isopropyl- und Aethylmethyl-essigsäure; Ann. Chem. Pharm. CCIV, 143.

beschriebenen Säure, welche aus dem Aethylmethylmalonsäureester, der seinerseits bei Einwirkung von Jodmethyl und dann Jodäthyl auf Malonsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat erhalten wird, durch Verseifung entsteht. Diese Säure spaltet sich, ganz wie unsere, bei 180° unter Gasentwicklung in Kohlensäureanhydrid und Methyläthyllessigsäure.

Verhalten der Pyrocinchonsäure gegen Natriumamalgam.

Natriumamalgam wirkt nur sehr träge reducierend auf Pyrocinchonsäure ein. In eine wässrige Lösung des Natriumsalzes der Säure wurde in kleinen Antheilen bei gewöhnlicher Temperatur das Amalgam eingetragen, die nach achttägiger Einwirkung von dem Quecksilber und überschüssigen Amalgam getrennte alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und zur Verflüchtigung und Wiedergewinnung der etwa noch vorhandenen unveränderten Pyrocinchonsäure kurze Zeit der Destillation unterworfen. Der Destillationsrückstand wurde nun mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, aus welchem sich auf dem Wege der fraktionirten Krystallisation zwei Säuren von der Zusammensetzung der Butylendicarbonsäuren isoliren liessen, von denen die eine, schwerer lösliche, welche in geringerer Menge sich gebildet hatte, in glänzenden bei $240\text{--}241^{\circ}$ schmelzenden Blättchen oder anscheinend prismatischen Nadeln krystallisirte, die andere, leichter lösliche und in grösserer Menge entstandene in jeder Beziehung mit der bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Pyrocinchonsäure erhaltenen bei $193\text{--}194^{\circ}$ schmelzenden Adipinsäure identisch war.

0.2510 g dieser Säure gaben $0.450\text{ g CO}_2 = 49.1\text{ pCt. C}$ und $0.169\text{ g H}_2\text{O} = 7.4\text{ pCt. H}$.

Die Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ verlangt 49.3 pCt. C und 6.9 pCt. H .

Bei einem zweiten Versuche, wobei auf 3 g Pyrocinchonsäureanhydrid etwa 400 g 2 procentigen Natriumamalgams während 8 Tage einwirkten und ungefähr die Hälfte der Säure unverändert geblieben war, resultirte die bei 241° schmelzende Adipinsäure nicht, dagegen aber ausser der Butylendicarbonsäure vom Schmelzpunkte $193\text{--}194^{\circ}$ noch die neben dieser bei der Reduktion der Pyrocinchonsäure mit Jodwasserstoff entstehende Aethylmethylmalonsäure, welche bei $118\text{--}120^{\circ}$ schmolz und sich bei 180° unter Gasentwicklung zersetzte, in sehr geringer Menge. Unter Umständen entstehen also bei der Reduktion der Pyrocinchonsäure durch nascirenden Wasserstoff in alkalischer Flüssigkeit drei verschiedene Butylendicarbonsäuren. Die Bildung der Aethylmethylmalonsäure bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Pyrocinchonsäure, neben der bei $193\text{--}194^{\circ}$ schmelzenden Butylendicarbonsäure,

haben auch Weidel und Brix beobachtet; diese sind aber geneigt, die Entstehung jener Säure auf eine ölige Verunreinigung der zu ihren Reduktionsversuchen benutzten Pyrocinchonsäure zurückzuführen. Gegenüber der Thatsache, dass wir aus absolut reiner Pyrocinchonsäure sowohl mittelst Jodwasserstoff als auch mittelst Natriumamalgam die in Rede stehende Säure erhielten, wird jene Annahme hinfällig.

Einfache Ueberführung der bei 193—194° schmelzenden Butylendicarbonensäure in die Butylendicarbonensäure vom Schmelzpunkte 240—241°.

Es ist nicht unmöglich, dass die bei 240—241° schmelzende Adipinsäure einfach durch molekulare Umlagerung aus der zunächst entstehenden, bei 193—194° schmelzenden Säure sich bildet. Wir haben oben angegeben, dass die letztere Säure beim Schmelzen sich in ihr Anhydrid verwandelt; nimmt man nun dieses Anhydrid in heissem Wasser auf, so scheiden sich beim Verdunsten der Lösung kleine, glänzende Blättchen oder Nadeln von der Zusammensetzung einer Adipinsäure aus, die in Wasser viel schwieriger löslich sind, als die ursprüngliche Verbindung und bei 240—241° schmelzen.

Da diese Säure sich in jeder Hinsicht identisch mit der oben erwähnten, bei 240—241° schmelzenden Adipinsäure erwies, so stehen wir hier vor einem neuen, nicht uninteressanten Falle des leichten Ueberganges einer Verbindung in eine isomere auf dem Wege des Erhitzens. Die Ueberführung der Säure von dem Schmelzpunkt 193—194° in die isomere gelingt nur dann völlig, wenn man jene Säure kurze Zeit etwas über ihren Schmelzpunkt, auf etwa 200°, erhitzt und so vollständig in ihr Anhydrid verwandelt. Dieses, welches bei 186—187° schmilzt, liefert, in heissem Wasser aufgenommen, nur die bei 240 bis 241° ohne Anhydridbildung schmelzende Butylendicarbonensäure.

0.1054 g des durch Fällung der wässerigen Lösung des Ammonsalzes der Säure mit Silbernitrat dargestellten, weissen, krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Silbersalzes gaben 0.063 g Silber = 60.0 pCt. Silber.

Die Formel $C_6H_8Ag_2O_4$ verlangt 60.0 pCt. Silber.

Dass bei den Reduktionsversuchen mit Jodwasserstoff, trotzdem die Temperatur dabei bis auf 220° (s. o.) gesteigert wurde, ausser der bei 193—194° schmelzenden Säure nur noch die Säure vom Schmelzpunkte 118—120°, aber keine Spur der bei 240—241° schmelzenden Säure entstand, ist auffallend. Wir vermuthen, dass der Jodwasserstoff oder das Jod die Bildung der isomeren Säure aus der bei 194° schmelzenden verhindert, eine Frage, der wir experimentell näher zu treten beabsichtigen.

Verhalten der Pyrocinchonsäure gegen metallisches Zink.

Bekanntlich hat v. Richter gefunden¹⁾, dass sich Zink ohne Wasserstoffentwicklung in einer wässrigen Lösung von Maleinsäure zu maleinsaurem und saurem bernsteinsaurem Zink, in einer gleichen Lösung von Fumarsäure aber als bernsteinsaures Zink auflöst.

Analog der Maleinsäure, nimmt die wässrige Lösung der Pyrocinchonsäure Zink ohne Wasserstoffentwicklung auf, indem gemäss der Gleichung:



pyrocinchonsaures Zink und das saure Zinksalz der bei 193—194° schmelzenden Butylendicarbonsäure entstehen.

6 g Pyrocinchonsäureanhydrid erwärmten wir in ganz verdünntem Weingeist einige Tage mit einer reichlichen Menge von fein geraspelttem, metallischem Zink, filtrirten, nach Zusatz von etwas Ammoniak, von dem ungelöst gebliebenen Metall ab, dampften die Salzlösung im Wasserbade bis zur Verflüchtigung des Alkohols ein, säuerten mit Schwefelsäure an und schüttelten wiederholt mit Aether aus. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung wurde in heissem Wasser aufgenommen. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich reichliche Mengen der unverkennbaren, glänzenden Krystalle von Pyrocinchonsäureanhydrid aus, deren Schmelzpunkt bei 96° lag. Das Filtrat von diesen, nachdem es zur Beseitigung der Reste der Verbindung kurze Zeit zum Sieden erhitzt war, lieferte beim Verdunsten prismatische Krystalle einer Säure, die in jeder Beziehung der bei 193—194° schmelzenden Butylendicarbonsäure gleichen.

Aus der wässrigen Lösung des Ammonsalzes dieser Säure fällte Bleiacetat nach einigem Stehen, sofort beim Agitiren der Flüssigkeit, ein weisses, krystallinisches Salz, welches unter dem Mikroskope in Gestalt kurzer, kreuzförmig über einander gelagerter Täfelchen erschien.

0.4110 g des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.3545 g PbSO_4 = 58.9 pCt. Blei.

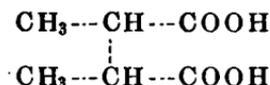
$\text{C}_6 \text{H}_8 \text{PbO}_4$ verlangt 59.0 pCt. Blei.

Die Bildung von butylendicarbonsaurem Zink und pyrocinchonsaurem Zink aus der Pyrocinchonsäure unter den erörterten Bedingungen spricht wiederum zu Gunsten der oben entwickelten Ansicht, wonach diese Säure das der Maleinsäure und nicht das der Fumarsäure entsprechende Dimethylsubstitut sein soll.

¹⁾ Jahresbericht der Chemie 1868, 520.
Zeitschrift für Chemie 1868, 449.

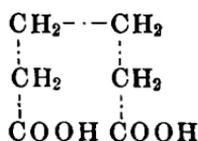
Zur Constitution der Adipinsäuren vom Schmelzpunkte
193—194^o und 240—241^o.

Was nun die Constitution der in grössester Menge bei der Reduktion der Pyrocinchonsäure mittelst Jodwasserstoff oder Natriumamalgam auftretenden, bei 193—194^o schmelzenden Butylendicarbonsäure anbelangt, so halten wir uns berechtigt, dieselbe, entgegen der Ansicht von Roser, Weidel u. A., als die symmetrische, der symmetrischen Maleïnsäure entsprechende Dimethylbernsteinsäure (Dimethyläthylen-dicarbonsäure):



und nicht etwa als die asymmetrische, der Fumarsäure correspondierende Säure aufzufassen. Diese Ansicht findet ihre Stütze namentlich in der soeben erörterten Bildung der Säure bei Einwirkung von Zink auf die wässrige Lösung der Pyrocinchonsäure, sowie in der neuerdings von uns beobachteten Entstehung einer der in Frage stehenden durchaus identischen Säure, bei Einwirkung von molekularem Silber auf α -Brompropionsäure.

Bekanntlich hat Wislicenus, dem wir ja die schöne Methode der Anwendung von molekularem Silber als Reduktionsmittel verdanken, bei Gelegenheit seiner synthetischen Untersuchungen über die Säuren der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$ ¹⁾, durch Einwirkung von Silberstaub oder Kupferstaub auf α -Brompropionsäure, schliesslich bei einer Temperatur von 150—160^o eine syrupförmige Säure erhalten, die zu ihrer Reinigung in das Bleisalz übergeführt und aus diesem durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden, einen stark sauren Syrup bildete, welcher nach Monate langem Stehen über Schwefelsäure Anfänge von Krystallisation zeigte²⁾. Diese, in kleiner Menge auch bei der Darstellung der gewöhnlichen, bei 148—149^o schmelzenden, von Arppe zuerst als Oxydationsprodukt von Fetten beschriebenen Adipinsäure:



aus β -Jodpropionsäure und molekularem Silber entstehende syrupartige Säure wird nach ihrer Bildung aus den α -Substituten der Propionsäure wohl allgemein als die symmetrische Dimethylbernsteinsäure angesehen, als die Säure, welche im Zustande völliger Reinheit

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 149, 215.

²⁾ Diese Berichte II, 720.

neuerdings von Hardtmuth¹⁾ aus dem β -Dimethylacetsuccinsäureäther (aus Acetessigäther mittelst α -Brompropionsäureester und Methyljodid) als schwierig krystallisierende, bei 165—167° schmelzende Substanz erhalten worden ist.

Wir haben nun 30 g reiner, bei etwa 200° siedender α -Brompropionsäure²⁾ unter Zusatz des mehrfachen Volumens Benzol mit 60 g molekularem Silber ungefähr 60 Stunden am Rückflusskühler eben zum Sieden erhitzt; das Filtrat vom Silber und dem reichlich entstandenen Bromsilber hinterliess beim Verdunsten des Benzols einen dicken, stark sauren Syrup, der mit Kupferoxyd in die leuchtlose Flamme gebracht, noch sehr deutliche Bromreaktion zeigte und beim Verweilen über Schwefelsäure Krystalle abschied, welche, als nach 8 Tagen deren Menge nicht mehr zuzunehmen schien, von dem zähen Syrup, in welchem sie gebettet, mittelst einer porösen Thonplatte getrennt, durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, den Schmelzpunkt und auch alle sonstigen Eigenschaften der aus Pyrocinchonsäure auf dem Wege der Reduktion entstehenden, bei 193 bis 194° schmelzenden Butylendicarbonsäure zeigten. Die Menge der so aus α -Brompropionsäure erhaltenen Säure betrug etwa 0.5 g.

0.3120 g des daraus dargestellten Silbersalzes gaben 0.2488 g $\text{AgCl} = 59.7$ pCt. Ag. — Die Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{Ag}_2\text{O}_4$ verlangt 60.0 pCt. Ag.

Wir glauben diese Säure für das normale Produkt der Einwirkung von Silber auf α -Brompropionsäure, demnach für die symmetrische Dimethylbernsteinsäure ansehen zu dürfen, wie wir dann auch uns berechtigt halten, die bei 193—194° schmelzende Butylendicarbonsäure aus Pyrocinchonsäure als das der symmetrischen Maleinsäure entsprechende Dimethylsubstitut und die Pyrocinchonsäure selbst als die symmetrische Acetylendicarbonsäure anzusprechen. Dabei ergibt sich allerdings der vorläufig nicht zu lösende Widerspruch der Existenz zweier verschiedenen symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren, da auch die Hardtmuth'sche Säure, von ganz abweichenden Eigenschaften, nach ihrer Synthese Anspruch darauf machen kann, als eine symmetrische Dimethylbernsteinsäure angesehen zu werden.

1) Ueber α - β -Dimethylsuccinsäureester und symmetrische Dimethylsuccinsäure; Ann. Chem. Pharm. 192, 142.

2) L. Henry hat kürzlich in einer Abhandlung über Haloidsubstitute der Propionsäure (Compt. rend. 100, 114, Journ. f. prakt. Chem. (2) 31, 126) den Schmelzpunkt der β -Chlorpropionsäure zu 37—38° angegeben, gegenüber 41.5°, den wir für die Säure fanden (vergl. unsere Abhandlung: Studien über das Verhalten der Silbersalze der halogensubstituirten Säuren der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ beim Erhitzen mit Wasser und für sich in diesen Berichten XVIII, 226). Nachdem wir neuerdings unsere Angabe nochmals controlirt haben, müssen wir dieselbe als durchaus zutreffend aufrecht erhalten.

Was dann weiter die Constitution der bei 240—241° schmelzenden Butylendicarbonsäure anbelangt, so darf man in Anbetracht der Leichtigkeit, womit sie sich aus der bei 193—194° schmelzenden bildet (siehe oben), vorläufig vielleicht annehmen, dass sie sich zu der letzteren so verhält, wie die Fumarsäure zu der Maleinsäure, demnach die asymmetrische, der Fumarsäure entsprechende Dimethylbernsteinsäure darstellt¹⁾. Analog der bei 193—194° schmelzenden Adipinsäure lässt sich die eine der beiden nach Reimer²⁾ durch Reduktion



der oben erwähnten Stilbendicarbonsäure, $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{---C---COOH} \end{array}$, mittelst

Natriumamalgame entstehenden Dibenzylidicarbonsäuren in die andere überführen, wenn man sie durch Erhitzen in Anhydrid verwandelt und dieses in Wasser aufnimmt.

164. Robert Otto und Heinrich Beckurts: Zur Kenntniss der Pyrocinchonsäure und Dichloradipinsäure aus α -Dichlorpropionsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

Zweiter Theil.

(Eingegangen am 23. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

II. Dichloradipinsäure.

Ausser der Pyrocinchonsäure entsteht bei Einwirkung von molekularem Silber auf in Benzol gelöste α -Dichlorpropionsäure, wie schon in dem I. Theile dieser Abhandlung erwähnt wurde³⁾, eine Säure von der Zusammensetzung und dem Verhalten einer zweifach chlorirten

¹⁾ Auch A. Pinner hat eine »asymmetrische« Dimethylbernsteinsäure beschrieben (diese Berichte XV, 582), welche bei 140° schmilzt und sich wie unsere bei 193—194° schmelzende Adipinsäure bei 190° in ihr Anhydrid verwandelt. Ebenso Tate (Inauguraldissertation, Würzburg 1879). Die Säure des letzteren soll schon bei 74° schmelzen. Wir glauben hier darauf aufmerksam machen zu sollen, dass Weidel und Brix in der mehrfach erwähnten Abhandlung: »Zur Kenntniss der Cinchon- und Pyrocinchonsäure« auf S. 350 und 351 die Eigenschaften der 8 Adipinsäuren, welche von den 9 theoretisch möglichen damals bekannt waren, übersichtlich zusammengestellt haben.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1802.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 825.