

getheilte Analyse eines auf 140° erhitzten Salzes von der angeblichen Formel $(C_6H_9O_6)_2Ca$ keinesfalls mit unzersetzter Substanz ausgeführt werden konnte.

Das galactonsaure Cadmium verliert nach unseren Versuchen sein Krystallwasser überhaupt nicht ohne gleichzeitige Zersetzung.

Schliesslich wurde das gerade zur Verfügung stehende Material noch benutzt, um zu constatiren, dass die Galactonsäure ebenso wie die Gluconsäure durch concentrirte Jodwasserstoffsäure in normales Caprolacton verwandelt wird.

München, den 5. Juni 1885.

316. Heinrich Kiliani: Ueber Trioxyadipinsäure.

(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die früheren, sehr dürftigen Angaben¹⁾ über die Eigenschaften der Trioxyadipinsäure, welche bei der Oxydation des Metasaccharins durch Salpetersäure entsteht, können jetzt durch folgende weitere Mittheilung ergänzt werden.

Zunächst wurde die Darstellung der Säure vereinfacht bezw. verbessert. Man erwärmt am zweckmässigsten 1 Theil Metasaccharin mit 2 Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.2 auf 50°, verdampft nach beendigter Oxydation die Flüssigkeit auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens und lässt dieselbe dann circa 24 Stunden im kalten Raume stehen. Die hierbei sich ausscheidende Krystallmasse, ein Gemenge von Trioxyadipinsäure und Oxalsäure, wird mittelst poröser Thonplatten von dem anhaftenden Syrup befreit und in Wasser gelöst. Fällt man hierauf durch Zusatz von kohlen-saurem Kalk bezw. Kalkwasser die Oxalsäure möglichst genau aus, so krystallisirt aus dem — entsprechend concentrirten — Filtrate völlig reine Trioxyadipinsäure aus.

Nach gütiger Mittheilung des Herrn Professor R. Haushofer, dem ich auch die untenstehenden krystallographischen Notizen über die Salze verdanke, bildet die Trioxyadipinsäure kleine, rechteckige

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 644.

Blättchen, welche dem monoklinen Krystallsystem angehören und die Combination $o P \cdot \infty P \infty \cdot P \infty \cdot P \infty \cdot \infty P \infty$ mit vorwaltender Basis darstellen; an einigen Krystallen wurde auch eine sehr kleine Fläche beobachtet, welche die Kante zwischen $P \infty$ und $\infty P \infty$ abstumpft und der Pyramide $4 P 4$ angehört. Aus den Ergebnissen der Messung, welche freilich nur Näherungswerth haben, da die Randflächen äusserst schmal sind, berechnet sich das Axenverhältniss $a : b : c = 0,5046 : 1 : 0,9352$; der Winkel $\beta = 83^\circ 33'$. — Die Krystalle werden durch ihr optisches Verhalten gut charakterisirt. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene; eine Axe steht nahezu senkrecht auf der Basis; ihr Interferenzbild erscheint im convergenten polarisirten Lichte im stumpfen Winkel β .

In der ersten Mittheilung wurde erwähnt, dass die Säure bei 146° unter Zersetzung schmilzt; die Analyse des verbleibenden amorphen Rückstandes hat nun gezeigt, dass dabei lediglich eine Wasserabspaltung verbunden mit entsprechender Abnahme der Acidität, also wahrscheinlich Lactonbildung, stattfindet. Der Process verläuft jedoch keineswegs glatt.

Von den Salzen der Trioxyadipinsäure ist das Kalksalz als besonders charakteristisch zu bezeichnen. Neutralisirt man nämlich eine mässig concentrirte Lösung der Säure mit Kalkwasser, so beginnt bei ruhigem Stehenlassen nach kurzer Zeit, beim Reiben der Gefässwände dagegen fast momentan die Ausscheidung des in kaltem wie in heissem Wasser sehr schwer löslichen Salzes, welches unter dem Mikroskop äusserst charakteristische Krystallformen erkennen lässt. Bei langsamer Abscheidung bildet es dünne, nach einer Richtung in die Länge gezogene, sechseckige Lamellen, welche an den Längsenden einen ebenen, stumpfen Winkel von circa 134° besitzen. Im convergenten polarisirten Lichte unter Anwendung einer Bertrand'schen Verstärkungslinse kommen auf den Flächen der Lamellen die Interferenzbilder beider optischer Axen in symmetrischer Anordnung zur Erscheinung. Man darf daraus folgern, dass die Krystalle dem rhombischen System angehören.

Bei rascher Abscheidung des Salzes nehmen die einzelnen Lamellen in Folge unvollkommener Ausbildung Wetzsteinform an und lagern sich zu sternförmigen Wärczchen zusammen, deren Aussehen sehr an das des milchsauren Zinks erinnert.

Das Salz hat die Formel $C_6H_8O_7Ca + 4H_2O$; sein Krystallwasser entweicht bei 110° .

0.1072 g lufttrockenes Salz lieferten 0.0197 g oder 18.38 pCt. Calciumoxyd. Berechnet 18.42 pCt.

In Salzsäure ist dasselbe sehr leicht, in Essigsäure aber schwer löslich. Beim Neutralisiren der salzsauren Lösung mit Ammoniak scheidet es sich wieder in gleicher Form ab. Dagegen erzeugt Chlor-

calcium in der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Trioxyadipinsäure nicht immer einen Niederschlag, offenbar weil der trioxyadipinsäure Kalk mit dem überschüssigen Chlorcalcium ein leicht lösliches Doppelsalz bildet.

Vermischt man die Lösung eines neutralen trioxyadipinsäuren Alkalis mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Zink, so entsteht (bei grosser Verdünnung erst nach einiger Zeit) ein krystallinischer, leicht auszuwaschender, weisser Niederschlag, bestehend aus mikroskopischen, unsymmetrisch sechsseitigen Täfelchen von monoklinem Habitus. Die Zinkbestimmungen ergaben folgende Resultate:

I. 0.2313 g des lufttrockenen Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0588 g Zinkoxyd.

II. 0.1086 g lieferten 0.0275 g Zinkoxyd.

	Ber. für 2 C ₆ H ₈ O ₇ Zn + 7 H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
Zn O	25.30	25.42	25.32 pCt.

Die Lösungen der neutralen trioxyadipinsäuren Alkalien geben ferner noch Niederschläge mit Silbernitrat, Kupfersulfat und essigsaurem Blei; die betreffenden Salze, deren Krystallform, ebenfalls nur unter dem Mikroskop erkannt werden kann, sind in kaltem wie in heissem Wasser fast unlöslich.

Das trioxyadipinsäure Silber erscheint in schmalen Täfelchen, welche an den Enden durch zwei, einen stumpfen Winkel bildende Seiten abgeschlossen sind und in der Mitte eine eigenthümliche, sehr charakteristische Einschnürung zeigen.

0.2906 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes lieferten 0.1532 g oder 52.71 pCt. Silber. Berechnet für C₆H₈O₇ Ag₂ 52.94 pCt.

Das Kupfersalz scheidet sich in Form von hellblau gefärbten, structurlosen Kügelchen ab, welche 4 Moleküle Krystallwasser enthalten.

0.338 g lufttrockenes Salz hinterliessen beim Glühen 0.0817 g oder 24.17 pCt. Kupferoxyd. Berechnet 24.20 pCt.

Das Bleisalz bildet bei langsamer Abscheidung aus stark verdünnter Lösung rechteckige Täfelchen, deren Ecken bisweilen abgestumpft sind. Sehr häufig kann man auch concentrisch gruppirte Aggregate dieser Krystalle beobachten.

Nachdem so die Trioxyadipinsäure aus Metasaccharin genügend charakterisirt erschien, versuchte ich auch die von Marquardt¹⁾ aus Tribromadipinsäure gewonnene Säure gleichen Namens darzustellen, um beide mit einander zu vergleichen. Zu diesem Zwecke wurde Hydromnonsäure nach den Angaben Marquardt's mit Brom

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 165, 269.

erwärmt, dabei aber nur eine minimale Menge von Tribromadipinsäure (0.4 g aus 14 g Hydromuconsäure) erhalten. Durch Kochen der bromhaltigen Säure mit Kalkwasser und darauffolgende Entfernung des gebildeten Bromcalciums mittelst Alkohol gewann ich circa 0.2 g eines bromfreien Kalksalzes, dessen salzsaure Lösung beim Neutralisiren mit Ammoniak keine krystallinische Ausscheidung gab. Da jedoch bei der geringen Menge des vorhandenen Materials nicht mit Sicherheit constatirt werden konnte, ob die fragliche Substanz wirklich das Kalksalz der gesuchten Trioxyadipinsäure war, dürfte es gewagt erscheinen, aus dem erhaltenen negativen Resultate die Nichtidentität der beiden bis jetzt dargestellten Trioxyadipinsäuren folgern zu wollen.

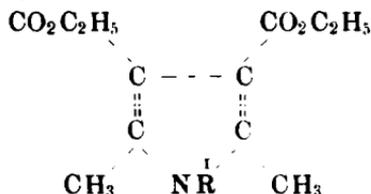
München, den 5. Juni 1885.

317. Ludwig Knorr: Einwirkung des Diacetbernsteinsäureesters auf Ammoniak.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 8. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Wie ich vor Kurzem in diesen Berichten¹⁾ gezeigt habe, vereinigt sich der Diacetbernsteinsäureester mit Ammoniak und primären Aminbasen unter Austritt von 2 Molekülen Wasser zu Körpern von der allgemeinen Formel



welche ich nach ihrem ganzen Verhalten als Pyrrolderivate angesprochen habe, obwohl sich keines der erhaltenen Producte mit einem schon bekannten Pyrrolderivat identificiren liess.

Ein eingehendes Studium der damals als Dimethylpyrrol-dicarbonensäureester angesprochenen Verbindung hat jetzt diese Lücke ausgefüllt, indem es zur Gewinnung eines Dimethylpyrrols führte, das mit dem früher von Weidel und Ciamician aus dem

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 299.