

625. S. Levy und P. Englaender: Ueber Dimethylbernsteinsäure, ein Oxydationsproduct des Copaivabalsamöls.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Genf.]

(Eingegangen am 4. December.)

Die nach der vorstehenden Methode bei der Oxydation des Copaivabalsamöls gewonnene Säure besass selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser noch einen geringen Stich ins Grüne. Behufs ihrer Reinigung wurde sie in das gut charakterisirte Baryumsalz verwandelt und aus diesem wieder mit Salzsäure in Freiheit gesetzt. Durch Extraction mit Aether der salzsauren Lösung entzogen, bleibt sie nach dem Verdunsten des Lösungsmittels vollkommen farblos und rein zurück. Sie ist, wie aus den Analysen hervorgeht, nach der Formel $C_6H_{10}O_4$ zusammengesetzt.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	49.31	48.97	48.96 pCt.
H	6.85	6.84	7.17 »

Aus Wasser umkrystallisirt, bildet sie wasserhelle, glänzende, kurzprismatische Krystalle, die nach Messungen des Hrn. Dr. Liweh in Strassburg dem asymmetrischen System angehören; dieselben schmelzen bei 139 bis 140° und zersetzen sich bei etwas höherer Temperatur. Wie von Wasser (besonders heissem) wird sie auch von Alkohol und Aether leicht aufgenommen, in Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist sie schwer löslich.

Die Analyse einer Anzahl ihrer Salze und ihres Aethyläthers haben ergeben, dass sie zweibasisch ist.

Ihr Baryumsalz, durch Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryum erhalten, krystallisirt in kleinen, rechteckigen Blättchen und ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem.

	Berechnet für $C_6H_8O_4Ba$	Gefunden
Ba	48.75	48.78 pCt.

Chlorcalcium scheidet aus der nicht zu verdünnten, wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes schon nach mehrstündigem Stehen das in feinen Nadelchen krystallisirende Calciumsalz ab. Rascher erfolgt die Abscheidung beim Erwärmen der Flüssigkeit. Das einmal ausgefallene Salz ist in kaltem Wasser sowohl wie in heissem nur wenig löslich.

Das Silbersalz $C_6H_8O_4Ag_2$ bildet ein weisses, äusserst lichtbeständiges Pulver, welches in heissem wie in kaltem Wasser schwer

löslich ist; erst bei längerem Kochen mit Wasser wird es verändert, indem es sich gelb bis gelbbraun färbt.

Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

	Berechnet für $C_8H_8O_4Ag_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	20.00	20.15	20.30	—	— pCt.
H	2.2	2.30	2.49	—	— »
Ag	60.00	60.03	—	59.83	49.57 »

Der Diäthyläther, $C_{10}H_{18}O_4$, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure bei 0° bis zur völligen Sättigung erhalten, bildet eine vollkommen farblose, wasserhelle, salveiartig riechende Flüssigkeit, die vom ersten bis zum letzten Tropfen constant bei 215° übergeht und in einer Kältemischung bei -20° noch nicht zum Erstarren gebracht werden kann. Ihr spezifisches Gewicht wurde bei 16.6° C. zu 0.997 gefunden.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	59.40	59.02	59.02 pCt.
H	8.91	8.89	9.11 »

Eine Dampfdichtebestimmung, nach dem Verfahren von V. Meyer in Benzoësäureamyläther und in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt, gab Zahlen, die für die Formel $C_{10}H_{18}O_4$ annähernd passen.

Anhydrid der Säure, $C_6H_8O_3$.

Wird die gut getrocknete Säure in einer kleinen Destillirkugel vorsichtig erhitzt, so schmilzt sie alsbald, die kälteren Theile des Gefäßes beschlagen sich mit Wassertröpfchen, nach deren Entfernung bei weiterem Erhitzen zwischen 217 bis 219° ein völlig farbloses Oel übergeht. Dasselbe wurde noch einmal destillirt und siedet dann constant bei 219 bis 220°. Im Exsiccator erstarrt es schon nach kurzer Zeit zu einer schönen, völlig farblosen Krystallmasse, die bei 29° schmilzt und nach der Analyse das Anhydrid $C_6H_8O_3$ unserer Säure darstellt.

	Berechnet für $C_6H_8O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	56.25	55.92	56.20 pCt.
H	6.25	6.38	6.17 »

In Berührung mit Wasser regenerirt es ganz glatt die ursprüngliche Säure vom Schmelzpunkt 139 bis 140°.

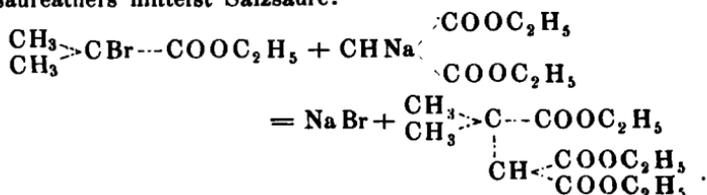
Das Imid der Säure, $C_6H_9NO_2$, durch Einleiten von wohlgetrocknetem Ammoniak in das anfangs schwach erwärmte Anhydrid

erhalten, bildet grosse, prächtig krystallisirte, glimmerartige Blätter mit perlmutterglänzender Oberfläche. Dieselben schmelzen bei 105 bis 107°, krystallisiren gut aus Wasser und sind darin leichter löslich als in Chloroform und Aether.

Ueber diese von uns so dargestellte Säure der Formel $C_6H_{10}O_4$ und des Schmelzpunktes 139–140°, welche in ihrem ganzen chemischen Verhalten sich eng an die Bernsteinsäure anschliesst, liegen bereits einige Mittheilungen in der Literatur vor.

Zunächst, vor ungefähr 4 Jahren, erwähnt sie Pinner¹⁾, der sie im Laufe seiner schönen Untersuchungen über »Condensation von Aceton« durch Oxydation von Mesitylsäure, $C_8H_8NO_3$, erhalten und dabei zuerst in Form ihres Imids unter Händen gehabt hat. Die von uns gewonnene Säure stimmt in ihren Eigenschaften und Reactionen mit den von diesem Forscher gemachten Angaben vollkommen überein, so dass über die Identität beider Substanzen wohl kein Zweifel herrschen dürfte.

In neuester Zeit, fast gleichzeitig mit uns, hat sie dann R. Leuckart²⁾ allerdings auf ganz anderem Wege aufgefunden, nämlich durch Zersetzen des beim Zusammenbringen von Bromisobuttersäureäther und Natriummalonsäureäther entstehenden Isobutenyltricarbonsäureäthers mittelst Salzsäure:



Seine synthetisch dargestellte Säure verhält sich der unserigen analog und zeigt, so viel aus seinen bisherigen Mittheilungen³⁾ hervorgeht, alle von uns beschriebenen Eigenschaften. In Folge dieser ihrer synthetischen Bildungsweise muss sie als Dimethylbernsteinsäure und

zwar als asymmetrische, $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{COOH} \end{array}$, angesprochen werden; und als solche hat sie auch Pinner schon aufgefasst.

Der Nachweis über die Identität resp. Nichtidentität unserer Säure mit der von Ladenburg⁴⁾ bei der Oxydation von Tropilen, $C_7H_{10}O$,

¹⁾ Pinner, diese Berichte XIV, 1070 und XV, 582.

²⁾ Leuckart, diese Berichte XVIII, 2344.

³⁾ Nach R. Leuckart liegt der Schmelzpunkt der synthetisch dargestellten Säure bei 138–139°, sie krystallisirt in in Wasser leicht löslichen Prismen und geht gegen 180° unter Wasserabgabe in ein Anhydrid über.

⁴⁾ Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. 217, 141.

mit Salpetersäure gewonnenen ($C_6H_{10}O_4$, Schmp. $142-143^{\circ}$), wird sich am ehesten erbringen lassen durch eine vergleichende krystallographische Untersuchung ihrer Ammoniumsalze; da der Bericht Ladenburg's diesbezüglich genaue Messungen enthält.

Die ausführliche Mittheilung über diese Untersuchung werden wir in Kurzem an anderer Stelle folgen lassen.

Genf, im November 1885.

Nächste Sitzung: Montag, 14. December 1885, Abends $7\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.