

### 34. Ludwig Knorr und W. Cavallo: Zur Kenntniss der Carbopyrotritarensäure<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 14. Januar.)

#### Carbopyrotritaräthylester.

Dieser Ester ist von dem Einen von uns<sup>2)</sup> bei der Behandlung des Diacetbernsteinsäureesters mit Mineralsäuren erhalten worden.

Er stellt ein farbloses, stark lichtbrechendes, geruchloses Oel dar, das bei 735 mm Druck bei 275.5<sup>0</sup> (bei 284<sup>0</sup> Quecksilberfaden ganz im Dampf) unzersetzt destillirt.

Alkoholisches Kali verseift ihn leicht zu Carbopyrotritarensäure. Wässrige Salzsäure verwandelt ihn glatt bei Zimmertemperatur in die zuerst von Harrow<sup>3)</sup> erhaltene

#### Carbopyrotritaräthylestersäure.

Zur Darstellung derselben löst man nach Knorr<sup>4)</sup> den Carbopyrotritaräthylester oder direct den Diacetbernsteinsäureester in rauchender Salzsäure und lässt die Lösung bei Zimmertemperatur stehen. Nach einigen Stunden beginnt die Krystallisation der Estersäure. Sie scheidet sich in glänzenden Nadeln aus, die beim Waschen mit Wasser ihren Glanz verlieren.

Eine Erklärung dieser Erscheinung vermögen wir nicht zu geben.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt die Carbopyrotritaräthylestersäure bei 83<sup>0</sup> und verändert diesen Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisiren nicht. Die Ausbeute an Estersäure ist quantitativ.

Die Bildung einer isomeren Carbopyrotritaräthylestersäure, welche sich nach der Fittig'schen Carbopyrotritarensäureformel erwarten liesse, konnte nicht beobachtet werden.

Die Aethylestersäure spaltet bei der Destillation keine Kohlensäure ab, sondern destillirt ohne Zersetzung.

Das Destillat besitzt aus Sprit umkrystallisirt wieder den Schmelzpunkt 83<sup>0</sup>.

Die Abspaltung der Kohlensäure konnte dagegen leicht nach der Methode von Königs<sup>5)</sup> durch trockene Destillation des Silbersalzes bewerkstelligt werden.

<sup>1)</sup> Die ausführliche Beschreibung der hier skizzirten Resultate findet sich in der Dissertation von W. Cavallo. Würzburg 1889.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2866.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 201, 145.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 2885.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XVI, 2153. Anmerkung.

Silbersalz der Carbopyrotritaräthylestersäure.

Fügt man die ammoniakalische Lösung der Estersäure, aus der durch Kochen der Ammoniaküberschuss verjagt worden ist, zu einer Lösung von überschüssigem Silbernitrat, so fällt das Silbersalz von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{11}AgO_5$  als weisser voluminöser Niederschlag aus. Das Salz lässt sich mit Wasser ohne beträchtlichen Verlust auswaschen und kann ohne Zersetzung erst auf porösem Thon, dann auf dem Wasserbade getrocknet werden.

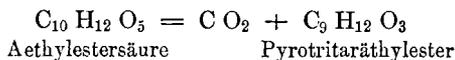
Ber. für $C_{10}H_{11}AgO_5$	Gefunden
Ag 33.85	33.97 pCt.

Durch trockene Destillation dieses Salzes lässt sich der

Pyrotritaräthylester  $C_9H_{12}O_3$

in guter Ausbeute gewinnen.

Das Silbersalz der Carbopyrotritaräthylestersäure wird zweckmässig in kleinen Portionen von höchstens 5 g in kleinen Fraktionirkölbchen der Destillation unterworfen. Leitet man die Destillation vorsichtig, so kann man aus 16 Gewichtstheilen des Silbersalzes 6 Gewichtstheile Pyrotritaräthylester abdestilliren. Das sind 56.6 pCt. der Aethylestersäure, während nach der Gleichung



79.24 pCt. Pyrotritaräthylester aus der Estersäure entstehen können.

Bedenkt man, dass die Umwandlung des Silbersalzes in den Pyrotritaräthylester nicht gatt im Sinne der obigen Gleichung erfolgen kann, sondern von der Zerstörung eines kleinen Theils der Estersäure begleitet sein muss, so muss die Ausbeute an Pyrotritaräthylester bei dieser Reaction eine sehr gute genannt werden.

Ungefähr dieselbe Ausbeute an Pyrotritaräthylester erhielten wir bei der Destillation eines Gemisches von Carbopyrotritaräthylestersäure mit der äquivalenten Menge Silbercarbonat.

Der durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte Pyrotritaräthylester zeigte den von Harrow <sup>1)</sup> angegebenen Siedepunkt von 208° bei 756 mm Druck (214° Quecksilberfaden ganz im Dampf). Er besitzt den schon von Harrow beobachteten betäubenden Anisgeruch und verwandelt sich bei der Verseifung in die Pyrotritaräthylestersäure vom Schmelzpunkt 135°.

Wir ziehen aus dieser Umwandlung der Carbopyrotritaräthylestersäure in Pyrotritaräthylester den Schluss, dass in der Estersäure vom Schmelzpunkt 83° dasjenige Carboxyl esterificirt ist, das sich in der Pyrotritaräthylestersäure vom Schmelzpunkt 135° wiederfindet.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 201, 151.

Carbopyrotritisäuredimethylester  $C_{10}H_{12}O_5$ .

Zur Gewinnung dieses Esters erhitzen wir das neutrale Silber-salz der Carbopyrotritisäure, das von Harrow<sup>1)</sup> und Knorr<sup>2)</sup> bereits beschrieben ist, mit überschüssigem Jodmethyl im Autoclaven auf 100°. Der Carbopyrotritisäuredimethylester wurde durch Aus-laugen mit absolutem Aether vom Jodsilber getrennt. Durch Aus-schütteln mit verdünnter Natronlauge wurde die ätherische Lösung von geringen Mengen Jod und Carbopyrotritisäure befreit. Der Aether hinterliess den Carbopyrotritisäuredimethylester als eine schnee-weise Krystallmasse.

Analyse:

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_5$	Gefunden
C	56.6	56.77 pCt.
H	5.55	5.57 »

Der Ester siedet bei 756 mm Druck bei 258° (266° Quecksilber-faden ganz im Dampf) und erstarrt in der Vorlage sofort wieder kry-stallinisch. Er schmilzt bei 63—64°, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und ist sehr schwer löslich in Wasser, verdünnten Alkalien und verdünnten Säuren. Alkoholisches Kali ver-seift ihn leicht zu Carbopyrotritisäure. Durch concentrirte Salzsäure wird er schon in der Kälte nach mehrstündigem Stehen in eine

Carbopyrotritarmethylestersäure  $C_9H_{10}O_5$ 

vom Schmelzpunkt 129° übergeführt.

Man löst zu diesem Zweck den Dimethylester der Carbopyrotri-tarsäure in etwa dem 10fachen Gewicht rauchender Salzsäure auf und lässt die Lösung bei Zimmertemperatur stehen. Nach zwölf-stündigem Stehen ist gewöhnlich die Methylestersäure in Form feiner Nadelchen abgeschieden.

Die Methylestersäure gleicht in ihren Eigenschaften vollständig der Aethylestersäure. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol nicht ganz scharf bei 129° und destillirt wie die Aethylestersäure unzersetzt.

	Ber. für $C_9H_{10}O_5$	Gefunden
C	54.54	54.55 pCt.
H	5.05	5.07 »

Auch hier konnte die Bildung einer isomeren Säure nicht beob-achtet werden.

1) Ann. Chem. Pharm. 201, 156.

2) Diese Berichte XVII, 2868.

Das Silbersalz der Carbopyrotritarmethylestersäure kann in derselben Weise, wie das der Aethylestersäure, gewonnen werden. Es gleicht derselben vollständig im Verhalten gegen Lösungsmittel und gegen die Einwirkung des Lichts.

Analyse:

Ber. für $C_9H_9AgO_5$	Gefunden
Ag 35.4	35.4 pCt.

Bei der trockenen Destillation unter den oben beschriebenen Bedingungen liefert das Silbersalz mit guter Ausbeute den

Pyrotritarsäuremethylester  $C_8H_{10}O_3$ .

Derselbe wurde durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Er siedet bei 759 mm Druck bei  $192^\circ$  ( $198^\circ$  Quecksilberfaden ganz im Dampf). Er erwies sich identisch mit dem zum Vergleich aus Pyrotritarsäure dargestellten Methylester und lieferte bei der Verseifung dementsprechend auch die Pyrotritarsäure vom Schmelzpunkt  $135^\circ$ .

Analyse:

Ber. für $C_8H_{10}O_3$	Gefunden
C 62.3	62.2 pCt.
H 6.5	6.6 »

Auch die Carbopyrotritarmethylestersäure muss diesem Resultat entsprechend dasjenige Carboxyl esterificirt enthalten, welches sich in der Pyrotritarsäure wiederfindet. Es ist demnach in beiden Estersäuren dasselbe Carboxyl in Esterform vorhanden.

Carbopyrotritarsäuremethyläthylester  $C_{11}H_{14}O_5$ .

Dieser Doppellester wurde aus dem Silbersalz der Carbopyrotri-  
taräthylestersäure durch Einwirkung von Jodmethyl, aus dem Silber-  
salz der Methylestersäure durch Einwirkung von Jodäthyl gewonnen.  
Wir verfahren in beiden Fällen nach derselben Methode, die wir oben  
für die Gewinnung des Carbopyrotritarsäuredimethylesters beschrieben  
haben. Die Reaktionsmasse wurde mit Aether geschüttelt und das  
Jodsilber abfiltrirt. Die ätherische Lösung wurde dann durch Aus-  
schütteln mit verdünnter Natronlauge von geringen Mengen Estersäure  
und vom gelösten Jod befreit und hinterliess den Doppellester als ein  
schweres Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden könnte. Die  
aus beiden Silbersalzen gewonnenen Präparate erwiesen sich als iden-  
tisch. Sie destilliren beide constant bei 756 mm Druck bei  $268^\circ$  (bei  
 $276.5^\circ$  Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Beide zeigen blaue Fluorescenz.

Im Verhalten gegen Lösungsmittel gleichen sie ganz dem Di-  
äthyl- und Dimethylester der Carbopyrotritarsäure.

## Analyse:

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	58.42	58.36	58.46 pCt.
H	6.19	6.33	6.24 »

Aus der Identität beider Präparate ergibt sich bei Berücksichtigung der oben beschriebenen Resultate mit Sicherheit die Gleichwerthigkeit der beiden Carboxyle der Carbopyrotritisäure, mithin die symmetrische Structur dieser Säure.

Verseifung des Carbopyrotritisäuremethyläthylesters  
durch Salzsäure.

Ebenso wie der Dimethyl- und Diäthylester der Carbopyrotritisäure verhält sich auch der Methyläthylester gegen Salzsäure. Wir benutzten zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen den aus der Aethylestersäure vom Schmelzpunkt  $83^0$  gewonnenen Doppel- ester. Derselbe lieferte bei der Verseifung mit rauchender Salzsäure ein Gemenge zweier Estersäuren, die sich durch fractionirte Fällung mit Salzsäure aus alkalischer Lösung und durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol trennen und reinigen liessen.

## Analysen:

	Berechnet für Aethylestersäure $C_{10}H_{12}O_5$	Gefunden
C	56.60	56.4 pCt.
H	5.66	5.7 »

	Berechnet für Methyl- estersäure $C_9H_{10}O_5$	Gefunden
C	54.54	55.02 pCt.
H	5.05	5.41 »

Wir müssen sie nach ihren Schmelzpunkten und sonstigen Eigenschaften für identisch mit den beiden oben beschriebenen Estersäuren erklären.

Da die letzteren, wie oben gezeigt, die Estergruppen an demselben Carboxyl (an dem der Pyrotritisäure) gebunden halten, die ersteren aber nach ihrer Entstehung aus dem Methyläthyl- doppel- ester verschiedene Carboxyle esterificirt enthalten, so ergibt sich daraus von neuem die Gleichwerthigkeit der Carboxyle in der Carbopyrotritisäure.

Zum Ueberfluss wurden auch diese aus dem Methyläthylester gewonnenen Estersäuren auf dem oben beschriebenen Wege, nämlich durch Destillation der Silbersalze, in die Pyrotritisäureester mit den Siedepunkten  $208^0$  ( $214^0$  corrigirt) und  $192^0$  ( $198^0$  corrigirt), und

durch Verseifung dieser Ester in ein und dieselbe Pyrotritarsäure vom Schmelzpunkt  $135^{\circ}$  verwandelt.

Nach Fittig's Interpretation der Carbopyrotritarsäure hätten hier zwei isomere Pyrotritarsäuren entstehen müssen.

Würzburg, im Januar 1889.

### 35. Ludwig Knorr: Ueber eine neue Reihe von Abkömmlingen des Diacetbernsteinsäureesters.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Die Versuche zur Entscheidung der Frage, ob die Carbopyrotritarsäure symmetrische oder unsymmetrische Structur besitzt<sup>1)</sup>, haben mich veranlasst, eine früher gemachte Beobachtung weiter zu verfolgen.

Bei dem Erhitzen<sup>2)</sup> des Diacetbernsteinsäureesters für sich habe ich früher eine Säure von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{12}O_5$  gewonnen, deren Schmelzpunkt bei  $110^{\circ}$ , also circa  $27^{\circ}$  höher gefunden wurde, als derjenige der gleich zusammengesetzten und in den Eigenschaften recht ähnlichen Carbopyrotritarestersäure.

Die Möglichkeit, dass diese Substanz die isomere Carbopyrotritarestersäure darstellt, deren Existenz die Fittig'sche Carbopyrotritarsäureformel voraussehen lässt, veranlasste mich zum genauen Studium dieser früher nicht näher untersuchten Substanz<sup>3)</sup>. Es hat sich dabei herausgestellt, dass dieselbe in der That mit der Carbopyrotritarestersäure isomer ist, aber einer ganz anderen Reihe angehört, die in gar keiner Beziehung zur Carbopyrotritarsäure steht.

Bei der Verseifung der Verbindung wurde eine einbasische Säure  $C_8H_8O_5$  erhalten, welche sich durch ihre Eigenschaften scharf von der isomeren Carbopyrotritarsäure<sup>4)</sup> unterscheidet.

1) Siehe die beiden vorhergehenden Mittheilungen.

2) Diese Berichte XVII, 2364.

3) Ich musste es damals unentschieden lassen, ob diese Substanz durch Carbopyrotritarsäure verunreinigte Carbopyrotritarestersäure oder eine damit isomere Säure darstellt.

4) Bei dem Vergleich beider Säuren habe ich beobachtet, dass die Carbo-