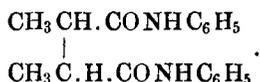


schliesslich die ihnen zugehörige Säure. Oberhalb 197° dagegen ging das Parachlorür in Antichlorür über.

Durch Umsetzung der Chlorüre mit Anilin in ätherischer Lösung wurden nach dem Wegwaschen des salzsauren Anilins mittelst heissen Wassers, durch Umkrystallisiren aus kochendem absolutem Alkohol die beiden Anilide in Form kleiner, schneeweisser Nadeln erhalten. Beide lösten sich in Aether, Eisessig und den gebräuchlichen Mineralsäuren und wurden aus den Lösungen durch Wasser unverändert ausgeschieden.



| Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Gefunden |       |      |       |       |        |
|--|----------|-------|------|-------|-------|--------|
|  | Anti     |       |      | Para  |       |        |
|  | I.       | II.   | III. | I.    | II.   | III.   |
| H 6.76   | 6.69     | 6.56  | —    | 6.69  | 6.89  | — pCt. |
| C 72.97  | 73.21    | 72.86 | —    | 72.81 | 72.95 | — »    |
| N 9.46   | —        | —     | 9.56 | —     | —     | 9.29 » |

Der Schmelzpunkt des Antianilides lag bei 222°, der des Paraderivates bei 235°. Nach der Spaltung mit alkoholischem Kali im Rohr (6—8 Stunden bei 120°) konnten die Ausgangssäuren zurückgewonnen werden. Eine Umlagerung hatte also nicht stattgefunden.

### 91. C. A. Bischoff und E. Voit:

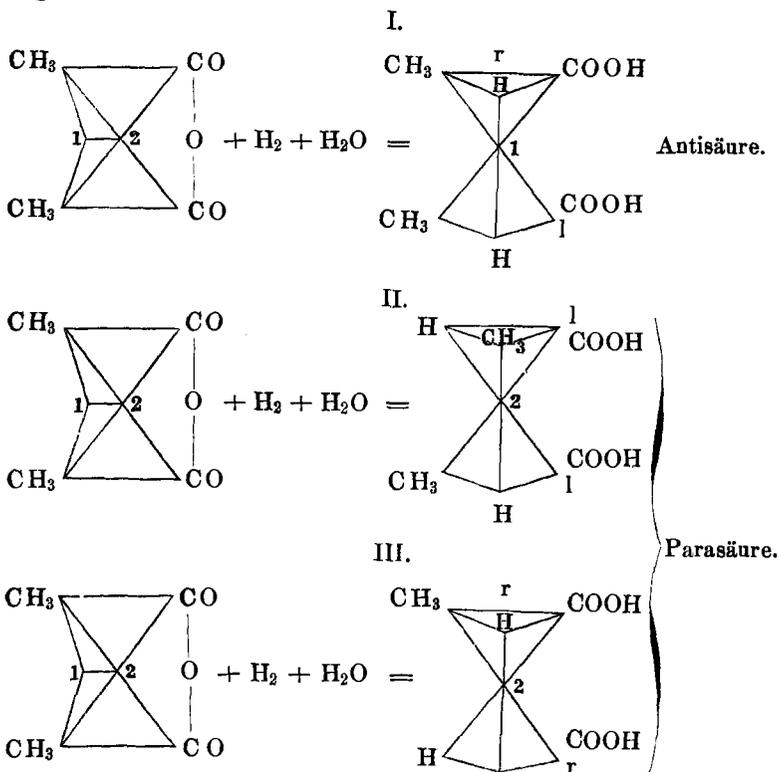
#### Ueber die Beziehungen der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren zur Pyrocinchonsäure.

(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung vom 10. März von Hrn. C. Bischoff.)

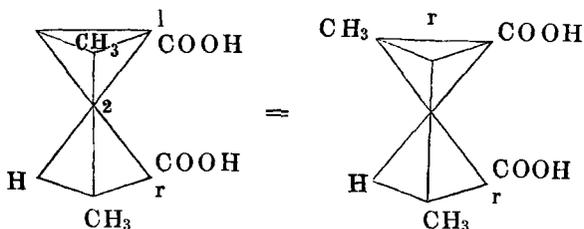
Die Angaben Otto's und Beckurt's<sup>1)</sup>, dass aus der Pyrocinchonsäure, wenn man dieselbe reducirt, eine Butancarbonsäure vom Schmelzpunkt 194° und Aethylmethylmalonsäure vom Schmelzpunkt 120° entstehe, haben Otto und Rössing später dahin berichtigt, dass die zweite Säure dieselben Beziehungen zur ersten aufweise, wie sie bei der von Leuckart zuerst isolirten zweiten *s*-Dimethylbernsteinsäure neuerdings von uns klar gestellt worden sind. Dass Rach früher nur die hochschmelzende Reductionssäure aufgefunden hatte, ist offenbar auf die relativ geringen Mengen Pyrocinchonsäure zurückzuführen, welche ihm seiner Zeit zur Verfügung gestanden haben. Wir halten

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 841.

es nunmehr durch die neueren Arbeiten von Otto und Rössing für sicher bewiesen, dass bei der Reduction der Pyrocinchonsäure die beiden *s*-Dimethylbernsteinsäuren entstehen und finden diesen Vorgang vollständig im Einklang mit der Wislicenus'schen Theorie, wie folgende Schemata klar machen:



Im letzteren Falle wandert offenbar in dem hypothetischen Zwischenproduct die obere Methylgruppe im folgenden Sinne:



und erst dann lagert sich das letzte Wasserstoffatom an.

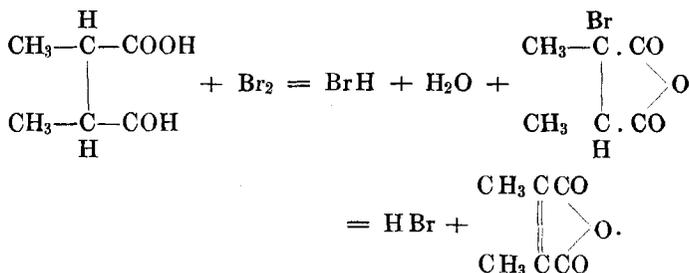
Wie wir schon in unserer vorläufigen Mittheilung angegeben haben, wurde die Parasäure, im geschmolzenen Zustand mit Brom

behandelt, unter Bromwasserstoffentwicklung glatt in Pyrocinchonsäure übergeführt. Letztere schmolz bei 95° und zeigte alle von dieser Säure beschriebenen Eigenschaften:

|   | Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> | Gefunden |           |
|---|---|----------|-----------|
| H | 4.76  | 4.81     | 4.86 pCt. |
| C | 57.14   | 56.87    | 56.66 »   |

Auch aus der Antisäure entstand dieselbe Pyrocinchonsäure. Ferner bildete sich die Pyrocinchonsäure aus dem Anhydrid der Parasäure (Schmelzpunkt 38°), als dasselbe in Chloroformlösung mit Brom auf 90—100° im Rohr erhitzt wurde, und aus dem Anhydrid der Antisäure (Schmp. 78°) bei 90°<sup>1)</sup>. Ueber die Producte der Chlorirung des Methylpropenyltricarbonsäureesters haben wir früher (loc. cit., S. 391, sub 15) schon berichtet; die Synthese einer isomeren Pyrocinchonsäure war nicht zu bewerkstelligen.

Der Uebergang der Antisäure in Pyrocinchonsäure ist ohne weiteres verständlich, wenn man die folgenden Symbole sich räumlich denkt:



Dagegen kann die Entstehung der Pyrocinchonsäure aus der Parasäure nur verstanden werden, wenn man unter dem Einfluss des Broms und der Anhydrisirung hin schon bei niedriger Temperatur (100°) eine Umlagerung annimmt, wie sie die Parasäure sonst erst bei 200° zeigt. Wie diese Umlagerung symbolisch veranschaulicht werden kann, ist früher bei den *s*-Diäthylbernsteinsäuren ausführlich mitgeteilt worden.

<sup>1)</sup> Vergl. Hell und Rothberg, diese Berichte XXII, 66. Die Genannten haben bei Anwendung von rothem Phosphor eine gebromte Säure erhalten, welche sie als Monobromdimethylbernsteinsäure bezeichnen. Danach scheint es zweifelhaft, ob der Nachweis von  $\alpha$ -Wasserstoffatomen, wie sie neuerdings Auwers und V. Meyer bei den Glutarsäuren durchführen, sich mit Sicherheit auf die Bernsteinsäuren wird anwenden lassen.