

**232. Carl Hell: Ueber die aus dem Amylen des Fuselöls entstehende isomere Pimelinsäure.**

(Eingegangen am 28. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Schon im Jahre 1885/86 wurde von Hrn. Wilhelm Schad in meinem Laboratorium die bei der Einwirkung von Cyankalium auf das Bromid des käuflichen Amylens entstehende, schon früher von Bauer und Schuler nach dieser Methode dargestellte Isopimelinsäure näher untersucht, nachdem uns von Hrn. Prof. A. Bauer die nachgesuchte Erlaubniss dazu in bereitwilligster Weise ertheilt worden war. Zweck dieser Untersuchung war, diese Säure mit der von dem einen von uns in Gemeinschaft mit Gantter<sup>1)</sup> unter den Oxydationsproducten des Ricinusöls aufgefundenen Pimelinsäure vergleichen zu können. Ein Auszug aus dieser der philosophischen Facultät in Bern vorgelegten Dissertation ist in dem Artikel »Pimelinsäuren«, des neuen Handwörterbuchs der Chemie enthalten, und es ist aus diesem Grunde eine Veröffentlichung in einer chemischen Zeitschrift unterblieben.

Nachdem aber die hier behandelte Säure durch die Untersuchungen von Bischoff<sup>2)</sup>, Auwers<sup>3)</sup>, Zelinsky<sup>4)</sup> u. A. mehr in den Vordergrund des Interesses getreten, und von letzterem sogar zu einem Angriff gegen die Genauigkeit unserer Angaben benutzt worden ist, sehe ich mich veranlasst, die Hauptresultate dieser Untersuchung hier mitzutheilen.

Als Ausgangsmaterial diente käufliches, von Kahlbaum bezogenes Amylen. Dasselbe ging bei der Rectification zwischen 35 und 38° über, und wurde durch vorsichtiges Zutropfeln der berechneten Menge Brom in das Bromid verwandelt, das letztere der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, und der mit den Wasserdämpfen leicht übergehende Theil durch Kochen mit Cyankalium in verdünnter alkoholischer Lösung in das Nitril zu verwandeln gesucht. Ich übergehe die vielen Versuche, die von uns angestellt wurden, um die Bedingungen für die günstigste Ausbeute an Nitril festzustellen, sie waren im Wesentlichen ohne Resultat, da die Abspaltung von Bromwasserstoff durch das Cyankalium, wie das die Untersuchungen von M. Wildermann aufs Neue dargethan haben, unter keinen Umständen vermieden werden kann.

Im Allgemeinen operirten wir in folgender Weise: 450 g Amylenbromid wurden mit 300 g 98 procentigem Cyankalium und etwa 1 $\frac{1}{2}$  L.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2212.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 3179; XXIII, 649, 1464, 3395.

<sup>3)</sup> Ebend. XXIII, 1599.

<sup>4)</sup> Ebend. XXIV, 459.

Alkohol 70 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt; nach dem Erkalten wurde vom gebildeten Niederschlag abfiltrirt und aus dem Filtrat der Alkohol abdestillirt, wobei mit demselben der grösste Theil des durch Abspaltung von Bromwasserstoffsäure entstandenen Monobromamylens überging. Der beim Abdestilliren des Alkohols hinterbleibende Rückstand wurde zur Verseifung des Nitrils 30 Stunden lang mit alkoholischem Kali gekocht, und aus dieser Lösung der Alkohol aufs Neue abdestillirt, wobei ein dunkelgefärbter öliger Körper auf der rückständigen Flüssigkeit schwimmend sich zeigte, welcher bei näherer Untersuchung grösstentheils aus unverändertem Nitril bestehend sich erwies, und sowohl durch erneutes Kochen mit concentrirtem alkoholischen Kali als auch durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf  $170^{\circ}$  in die Säure verwandelt werden konnte.

Die von diesem Nitril durch Filtriren und Ausschütteln mit Aether getrennte Flüssigkeit wurde zur vollständigen Entfernung des Alkohols und Aethers längere Zeit in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzt, alsdann mit überschüssiger Salzsäure übersättigt, und nachdem die in grosser Menge hierbei ausfallenden, dunklen, humusartigen Substanzen durch Filtriren beseitigt waren, mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt. Um die von den Humussubstanzen etwa noch eingeschlossene Säure vollends zu gewinnen, wurden diese braunen Niederschläge in verdünnter Natronlauge gelöst, aufs Neue mit Salzsäure gefällt und das Filtrat mit der übrigen Lösung vereinigt. Die durch Ausschütteln dieser Lösungen mit Aether erhaltene Säure, welche nach der Entfernung des Aethers durch Destillation zunächst als Syrup hinterblieb, begann nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure zu krystallisiren.

Zur Reinigung dieser Säure wurde dieselbe in Wasser gelöst, von einer kleinen Menge dunkel gefärbten Oels durch Filtriren getrennt, das Filtrat mit Ammoniak übersättigt und nach Zusatz von Chlorcalcium abgedampft, und das sich hierbei abscheidende Calciumsalz mit Salzsäure zersetzt und daraus die Säure aufs Neue mit Aether ausgeschüttelt. Auch hierbei machte sich ein sehr leicht löslicher, syrupartiger Körper bemerklich, welcher die Krystallisation aus Wasser sehr erschwerte und verlangsamte. Wir machten daher mit andern Lösungsmitteln Krystallisationsversuche und fanden in dem schwerflüchtigen Petroleumäther ein solches, welches den syrupförmigen Körper ungelöst zurückliess. Schon nach wenigen Krystallisationen konnte eine ziemlich reine Säure erhalten werden, die noch einige Male aus Wasser umkrystallisirt wurde, bis der Schmelzpunkt constant blieb.

Die in Petroleumäther nicht gelösten Rückstände wurden mit Wasser gekocht, um etwa gebildetes Anhydrid in die Säure überzuführen, die Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit Chlorcalcium eingedampft. Die aus dem Calciumsalz gewonnene, krystallisirte Säure

wurde wieder aus Petroläther umkrystallisirt, die Rückstände und Laugen aufs Neue in das Calciumsalz verwandelt, bis schliesslich keine Krystalle aus dem Petroläther mehr erhalten werden konnten.

Die Gesamtausbeute an krystallisirter Säure betrug 5 g aus ca. 2000 g verarbeitetem Amylenbromid.

Eine verhältnissmässig kleine Quantität blieb als gelb gefärbter dickflüssiger Syrup von stark saurer Reaction zurück.

Diese syrupförmige Säure ist wohl die gleiche, welche von Bauer und Schuler aus den Mutterlaugen des Calciumsalzes der krystallisirten Säure erhalten und als eine amorphe Modification der Pimelinsäure beschrieben wurde.

Die von uns aus den letzten Laugen abgeschiedene syrupförmige Säure krystallisirte auch nach mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure nicht, und konnte leicht für ein einheitliches Product gehalten werden, namentlich da auch eine Reihe mittels derselben dargestellter Salze in ihrer Zusammensetzung sehr nahe mit der einer Pimelinsäure übereinstimmten.

Das Baryumsalz, durch Neutralisiren der wässrigen Lösung mit Bariumcarbonat und Eindampfen der Lösung erhalten, ist ein sandiges Pulver

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{10}O_4Ba$
Ba	43.96	46.44 pCt.

Das Silbersalz, ein weisser pulveriger Niederschlag, hinterliess beim Glühen 56.92 pCt. Silber statt der für  $C_7H_{10}O_4Ag_2$  berechneten 57.74 pCt.

Das Bleisalz, gleichfalls ein weisser, sehr schwer löslicher Niederschlag, gab bei der Analyse 56.48 pCt. Pb statt der für  $C_7H_{10}O_4Pb$  berechneten 56.64 pCt.

Von dem Kupfersalz, einem feinpulverigen, blaugrünen Niederschlage, wurde eine Löslichkeitsbestimmung bei  $100^\circ$  ausgeführt, welche nahe mit der des Kupfersalzes der krystallisirten Säure übereinstimmte.

100 Theile Wasser von  $100^\circ$  lösten 0.055 Theile Salz, während von dem Kupfersalz der krystallisirten Säure 100 Theile Wasser von  $100^\circ$  0.07 Theile Salz lösten.

Dargestellt aber nicht analysirt wurden ausserdem noch folgende Salze.

Das Calciumsalz fällt beim Eindampfen krystallinisch aus.

Das Zinksalz trocknet zu einer gummiartigen, beim Erkalten spröde werdenden Masse ein. Aehnlich verhält sich auch das Cadmiumsalz.

Nach diesen analytischen Ergebnissen hätte man leicht zu dem Schlusse gelangen können, als ob hier wirklich eine amorphe isomere Säure vorläge.

Bei zufälliger Ausbreitung in sehr dünne Schichten trat jedoch wieder Krystallisation ein, und als die in concentrisch strahligen Krystallen sich ausscheidende Säure durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von dem amorphen Theil getrennt, und durch Umkrystallisiren aus Petroläther und Wasser gereinigt wurde, zeigte sich, dass diese Säure dasselbe Aussehen und den gleichen Schmelzpunkt  $104^{\circ}$  wie der Haupttheil der krystallisirten Säure besass. Eine neue Menge der gleichen krystallisirten Säure konnten wir aus der beim Abpressen von dem Filtrirpapier aufgenommenen syropförmigen Säure dadurch erhalten, dass wir die aus dem Filtrirpapier wiedergewonnene Säure mit Natronlauge neutralisirten und dann mit wenig Chamäleonlösung kochten.

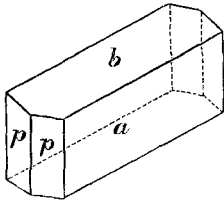
Nachdem von dem gebildeten Mangandioxydniederschlag abfiltrirt war, und das angesäuerte Filtrat zur Verjagung der entstandenen flüchtigen Producte einige Zeit gekocht worden war, konnte durch Ausschütteln mit Aether eine Säure erhalten werden, die nunmehr rasch krystallisirte und leicht an ihrem Schmelzpunkt  $104^{\circ}$  als identisch mit dem Hauptproduct erkannt werden konnte.

Aus der Mutterlauge konnte nur noch sehr wenig einer amorphen Säure erhalten werden, die durch eine Wiederholung des oben beschriebenen Verfahrens ohne Zweifel auch noch in den krystallisirten Zustand übergeführt werden konnte.

Die bei der Einwirkung des Cyankaliums auf Amylenbromid als Hauptproduct entstehende reine Säure krystallisirt aus Wasser in concentrisch strahligen, wasserklaren, glänzenden Krystallen, die kein Krystallwasser enthalten.

Prof. Dr. Kloos in Braunschweig, damals noch Privatdocent an der hiesigen technischen Hochschule, hatte die Güte, die Säure krystallographisch zu untersuchen und er theilte hierüber Folgendes mit:

»Die sehr kleinen, aber scharf und ringsum ausgebildeten Krystalle haben prismatische Form, nur vereinzelt erreichen sie eine Länge von 2,5 bis 3 mm. Die einfachen oblongen Säulen werden von zwei Flächenpaaren gebildet und tragen an beiden Enden eine zweiflächige Zuschärfung.



Durch Messung am Goniometer konnte nur der Winkel, unter dem die beiden Flächenpaare zusammenstossen annähernd zu  $90^{\circ}$  bestimmt werden; es gelang nicht, auf der breitesten Fläche  $a$  ein scharfes Bild zu erzielen. Die Endflächen, meistens schmal ausgebildet, ergaben gänzlich unbrauchbare Reflexe.

Der Säulenwinkel  $p/p$  liess sich unter dem Mikroskop messen. An einem Kryställchen, welches genau parallel  $b$  auflag, konnten die

Kombinationskanten dieser Fläche mit  $p$  scharf mit den Kreuzfäden des Instrumentes eingestellt werden und ergab die Messung den Winkel von  $123^{\circ} 24'$ . Die optische Orientirung geht auf beiden Flächenpaaren genau parallel und senkrecht zur Kombinationskante  $a/b$ .

Die Kryställchen sind senkrecht zu ihrer Längsrichtung leicht theilbar; man erhält jedoch keine glatten Spaltflächen, sondern Bruchflächen von faseriger Beschaffenheit. Mittelst so erhaltener kleiner Lamellen lässt sich bestimmen, dass  $a$  und  $b$  genau  $90^{\circ}$  mit einander bilden und die optische Orientirung auch nach dieser Richtung (entsprechend der Fläche, welche den stumpfen Säulenwinkel gerade abstumpft) parallel sowohl zu  $a$  wie zu  $b$  verläuft.

Die Krystalle sind daher rhombisch und können so aufgestellt werden, das  $a$  zu  $\infty P \propto (010)$   $b$  zu  $0P (001)$   $p$  zu  $\infty P (110$  und  $\bar{1}10)$  wird. Das Verhältniss der Axen  $a:b$  ergibt sich dann aus dem Prismenwinkel vorn zu  $0,5384:1$ .

Im verbesserten Norremberg'schen Polarisationsinstrumente für convergentes Licht untersucht, erhält man weder durch die Fläche  $a$  noch durch  $b$  gesehen ein Axenbild, auch wenn man die Kryställchen in Oel taucht. Die senkrecht zu  $a$  und  $b$  geschnittenen Blättchen dagegen lassen in Oel ein Axenbild und die Lage der optischen Axenebene parallel zu  $b$  erkennen. Der Axenwinkel ist gross und die Hyperbeln erscheinen ganz am Rande des Gesichtsfeldes. Sie lassen jedoch erkennen, dass die Innenseite blau gesäumt ist, was für die Axendispersion  $\rho < \nu$  ergibt.

Die Kryställchen stimmen völlig überein mit den von Prof. Ditscheiner gemessenen und im Sitzungsbericht der Wiener Academie, math.-naturw. Abth. Bd. 77, (1878) 293 beschriebenen Formen einer Isopimelinsäure. Dieser Beobachter giebt den vorderen Prismenwinkel zu  $123^{\circ} 55'$  und das Axenverhältniss  $a:b = 1:0,5325$  an, woraus unter Berücksichtigung der verschiedenen Axenbezeichnung die fast völlige Uebereinstimmung mit den obigen Resultaten erhellt.

Die Säure verändert sich nicht an der Luft, sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, weniger leicht in hochsiedendem Petroleumäther, aus welchem sie in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt. Sie schmilzt genau bei  $104^{\circ}$ , und erstarrt beim Erkalten zu einer concentrisch strahligen Masse. Schon beim Erhitzen auf  $135^{\circ}$  beginnt sie Wasser abzuspalten und sich in ein öliges Anhydrid zu verwandeln, das sich beim Stehen an der Luft merkbar verflüchtigt und über  $200^{\circ}$  destillirt. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem unter Zurückbildung des Säureanhydrids. Die Rückbildung der Säure geht auch schon beim Stehen an feuchter Luft vor sich.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

	Für die Säure		Für das Anhydrid		
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	
C <sub>7</sub>	52.5	52.34	C <sub>7</sub>	59.15	58.86
H <sub>12</sub>	7.5	7.81	H <sub>10</sub>	7.04	7.18
O <sub>4</sub>	40.0	—	O <sub>3</sub>	33.81	—

Unter den beim Kochen mit Chamäleonlösung erhaltenen Oxydationsproducten der freien Säure wie ihres Natriumsalzes konnte nur Essigsäure nachgewiesen werden.

Von den zahlreichen von Schad dargestellten und untersuchten Salzen theile ich hier nur die wichtigsten mit:

**Ammoniumsalz.** Beim Eindampfen der mit Ammoniak neutralisirten Lösung und Stehen über Schwefelsäure scheidet sich das saure Ammoniumsalz in zu Krusten vereinigten feinen Nadelchen ab, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Die Ammoniakbestimmung ergab 11.7 pCt. Ammoniak, berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub> (NH<sub>4</sub>) 9,66 pCt.

Das Baryumsalz scheidet sich beim Eindampfen seiner Lösung als compacter, aus undeutlichen Krystallaggregaten bestehender Kuchen ab. Das Salz enthält 1½ Mol. Krystallwasser, Gewichtsverlust 8,25 statt 8.38 pCt.; Baryumgehalt des trockenen Salzes: gefunden 46.13; berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Ba, 46.44 pCt. Baryum.

100 Theile Wasser von 22° lösen 12.07 Theile,

» » » 100° » 4.28 » trockenes Salz.

Das Strontiumsalz, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>.Sr + 4H<sub>2</sub>O. Gewichtsverlust 22.98 statt 22.67 pCt.; Strontiumgehalt 35.18 pCt., berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Sr 35.22 pCt. Strontium bildet zu kugeligen Aggregaten vereinigte feine Nadelchen. 100 Theile Wasser von 24° lösen 2.676 Theile, von 100° 1.73 Theile trockenes Salz.

Das Calciumsalz C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>H<sub>4</sub>Ca + 2H<sub>2</sub>O. Gewichtsverlust: 8.44 pCt. statt 8.33 pCt.; Calciumgehalt: 20.19 pCt., berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Ca 20.20 pCt. Calcium bildet, je nachdem es durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der freien Säure mit Chlorcalcium oder durch Verdunsten seiner wässrigen Lösung dargestellt wurde, entweder ein weisses feinkörniges Krystallpulver oder eine lockere leichte Krystallmasse von undeutlicher Struktur. 100 Theile Wasser lösen bei 22° 0.191 Theile, bei 100° 0.135 Theile trockenes Salz.

Das Nickelsalz kann von verschiedenem Krystallwassergehalt erhalten werden. Beim Verdunsten der Lösung fällt es als grünelbes Pulver heraus, das über Schwefelsäure getrocknet 1 Mol. Krystallwasser enthält und in siedendem Wasser schwerer löslich ist als in kaltem. Bei 130° verliert es alles Wasser und wird gelb. Das wasserfreie gelbe Salz nimmt beim Stehen über Wasser 2½ Mol.

Krystallwasser auf, wobei es wieder eine grünelbe Farbe annimmt. Krystallwasserbestimmung: I. das über Schwefelsäure getrocknete Salz nahm beim Stehen über Wasser und nachherigem Trocknen an der Luft um 17.17 an Gewicht zu, berechnet auf  $2\frac{1}{2}$  Molekül Wasser 17.12 pCt. Der Nickelgehalt wurde gefunden zu 27.36 pCt Ni, berechnet für  $C_7H_{10}O_4Ni$  27.07 pCt.

100 Theile Wasser von  $20^\circ$  lösen 0.211 Theile, von  $100^\circ$  0.180 Theile Salz.

Das Zinksalz,  $C_7H_{10}O_4Zn$ , fällt wasserfrei aus den vermischten Lösungen des Ammoniumsalzes und Zinksulfats als weisser Niederschlag aus. Zinkgehalt: gefunden 2891 pCt., berechnet für  $C_7H_{10}O_4Zn$  29.10 pCt. Zink.

100 Theile Wasser lösen bei  $16^\circ$  0,66 Theile, bei  $100^\circ$  0,242 Theile Salz.

Cadmiumsalz,  $C_7H_{10}O_4Cd \cdot 2H_2O$ , fällt als weisser, grobkörniger, aus zu kugeligen Aggregaten vereinigten, feinen Nadelchen bestehender Niederschlag aus. Gewichtsverlust 11.70 pCt., berechnet für  $C_7H_{10}O_4Cd \cdot 2H_2O$  11.75 pCt.; Cadmiumgehalt: gefunden 41.23 pCt., berechnet für  $C_7H_{10}O_4Cd$  41.41 pCt. Cadmium.

100 Theile Wasser von  $15^\circ$  lösen 0.118 Theile, von  $100^\circ$  0.129 Theile Salz.

Kupfersalz,  $C_7H_{10}O_4Cu \cdot H_2O$ , blaugrüne, glänzende Blättchen, die beim Trocknen ihr Krystallwasser verlieren und sich hellgrün färben, beim Stehen an feuchter Luft wieder das Krystallwasser auf und ihre ursprüngliche Farbe annehmen. Gewichtsverlust bei  $130^\circ$  7.23 pCt., berechnet für  $C_7H_{10}O_4Cu \cdot H_2O$  7,53 pCt. Kupfergehalt, 28.66 pCt.; berechnet für  $C_7H_{10}O_4Cu$  28.57 pCt. Kupfer.

100 Theile Wasser lösen bei  $16^\circ$  0.04 Theile, bei  $100^\circ$  0.07 Theile Salz.

Bleisalz,  $C_7H_{10}O_4Pb$ , weisser, feinpulvriger, krystallinischer Niederschlag. Bleigehalt 56.36 pCt.; berechnet für  $C_7H_{10}O_4Pb$  56.64 pCt. Blei.

100 Theile Wasser lösen bei  $16^\circ$  0.005 Theile, bei  $100^\circ$  0.01 Theile Salz.

Silbersalz,  $C_7H_{10}O_4Ag_2$ , weisser feinpulvriger Niederschlag. Silbergehalt 57.58 und 57.65 pCt.; berechnet für  $C_7H_{10}O_4Ag_2$  57.74 pCt.

Die wesentlichsten Ergebnisse dieser schon vor 6 Jahren in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchung sind, wie schon oben erwähnt, in den Artikel »Pimelinsäuren« des neuen Handwörterbuches der Chemie aufgenommen und wie aus der wiederholten Anführung dieser Quelle in der Zelinsky' und Besredka'schen Mittheilung hervorgeht, auch diesen Herren bekannt geworden. Trotzdem sehen sich die HH. Zelinsky und Besredka veranlasst, diese

Resultate in einer Weise zu ignoriren, die hier unmöglich mit Still-schweigen übergangen werden kann. Anstatt den von Schad und mir auf Grund sorgfältiger Beobachtungen angegebenen Schmelzpunkt von  $104^{\circ}$  auch nur mit einer Silbe zu erwähnen, begnügen sich die HH. Zelinsky und Besredka, eine Schmelzpunktsangabe von Bischoff anzuführen, welche derselbe gelegentlich eines Vergleiches mit einem von mir übersandten Präparat gemacht, und suchen auf Grund dieser von unseren Resultaten etwas abweichenden ( $100\text{--}106^{\circ}$ ) Bestimmung einen Beweis für die unvollständige Reinheit der von Schad und mir untersuchten Säure zu construiren.

Auf die Bitte meines Collegen Bischoff habe ich demselben vor einigen Monaten zum Vergleich einer von ihm gleichfalls als Trimethylbernsteinsäure angesprochenen Dicarbonsäure die noch in meinem Besitze befindlichen, von der Schad'schen Untersuchung herrührenden Ueberreste der Amylenpimelinsäure zugesandt. Das Präparat war in der Zwischenzeit, also über 6 Jahre, zwischen zwei Uhrgläsern aufbewahrt und es ist nicht unmöglich, dass es in dieser langen Zeit durch Staub oder auf andere Weise verunreinigt worden ist. Auch wird man zugeben müssen, dass die bei einer Untersuchung übrig bleibenden Reste eines neuen Körpers in der Regel nicht denselben Grad der Reinheit besitzen, wie die zur Feststellung der physikalischen und chemischen Constanten verwandte Substanz, besonders wenn, wie es hier der Fall ist, die Gesamtausbeute auf wenige Gramm sich beschränkte.

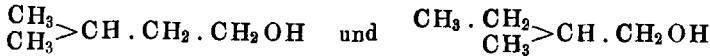
Ich habe bis jetzt durchaus keine Veranlassung, die von Schad und mir gemachten und in voller Uebereinstimmung mit den Angaben von Bauer und Schuler stehenden Beobachtungen hinsichtlich des constanten Schmelzpunktes von  $104^{\circ}$  der untersuchten Säure als irrthümlich zu betrachten und glaube auch angesichts des krystallographischen Befunds betreffs der Einheitlichkeit und Reinheit dieser Säure keinen Zweifel hegen zu dürfen.

In keinem Falle waren die HH. Zelinsky und Besredka berechtigt, die auf Grund eines viel sorgfältiger gereinigten und ausgesuchten Materials gemachten Angaben der ursprünglichen Darsteller vollständig zu ignoriren, und dafür die gelegentlich gemachte Beobachtung eines Dritten zu substituiren.

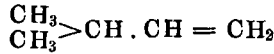
Etwas Anderes ist es allerdings mit der Frage, ob diese Säure eine wahre Trimethylbernsteinsäure ist oder nicht? Bei der Bearbeitung des Artikels »Pimelinsäuren« für das Handwörterbuch habe ich zwar keinen Anstand genommen, dieselbe als Trimethylbernsteinsäure zu bezeichnen. Es geschah dies aus Gründen, die auch schon in der Schad'schen Dissertation ausführlich enthalten sind, und die ich hier kurz anzuführen mir erlaube.



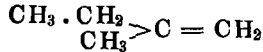
Das Amylen aus dem gewöhnlichen Gährungsamylalkohol, den man als ein Gemenge der beiden Alkohole



betrachten kann, sollte entweder die Zusammensetzung des Isopropyläthylens



oder des asymmetrischen Aethylmethyläthylens



besitzen.

Nach den Untersuchungen von Wischnegradsky <sup>1)</sup> findet jedoch bei der Amylendarstellung mittelst Zinkchlorid nicht die Bildung von Isopropyläthylen statt, sondern dasselbe lagert sich um in Trimethyläthylen, so dass der Hauptbestandtheil des gewöhnlichen Amylens der Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}(\text{CH}_3)$  entspricht. Nach Eltekoff <sup>2)</sup> soll auch Isopropyläthylen in dem käuflichen Amylen vorhanden sein. Ist in dem Fuselöl viel optisch activer Amylalkohol vorhanden, so kann auch das Vorhandensein des unsymmetrischen Aethylmethyläthylens angenommen werden. Der Siedepunkt des von Schad und mir verwandten Amylens (35—38°) sprach dafür, dass es hauptsächlich aus Trimethyläthylen bestand. Das aus dessen Bromid durch Umsetzung mit Cyankalium erhaltene Nitril musste bei der Verseifung Trimethylbernsteinsäure geben. Isopropyläthylen konnte bei der Bildung dieser Säure nicht betheilig sein, denn dasselbe hätte zu der längst bekannten, aus Camphersäure erhaltenen gewöhnlichen Pimelinsäure, deren Constitution von Waltz <sup>3)</sup> und Roser <sup>4)</sup> als Isopropylbernsteinsäure nachgewiesen wurde, führen müssen. Es bliebe somit, da unsere Säure, wie aus der Leichtigkeit, mit welcher sie beim Erhitzen in ein Anhydrid sich verwandelt, hervorgeht, eine alkylirte Bernsteinsäure sein musste, nur noch die Möglichkeit übrig, dass sie entweder Trimethylbernsteinsäure oder die unsymmetrische Aethylmethylbernsteinsäure war. Wir haben damals auch diese Frage in Erwägung gezogen, sind jedoch in Anbetracht, dass nach den bisherigen Beobachtungen das Trimethyläthylen als der Hauptbestandtheil des Amylens aus Fuselöl angenommen wurde, und in Anbetracht des weiteren Umstandes, dass wir bei der Oxydation mit Chamäleonlösung keine Spur von Propionsäure nachzuweisen vermochten, was

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 199, 366.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1904.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 214, 60.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 220, 271.

bei dem Vorhandensein einer Aethylgruppe unter Umständen möglich gewesen wäre, zu der Ansicht gelangt, dass wir es mit der Trimethylbernsteinsäure zu thun hatten, und wie sehr diese Ansicht bei dem damaligen Stande unserer Kenntnisse berechtigt war, geht daraus hervor, dass auch College Bischoff glaubte, in der von Schad und mir untersuchten Säure die wahre Trimethylbernsteinsäure zu erblicken.

Durch die von Zelinsky und Besredka<sup>1)</sup> und wie mir Bischoff freundlichst mittheilt, auch von ihm auf anderem Wege dargestellte wahre Trimethylbernsteinsäure und die Untersuchung ihrer beiden stereochemisch isomeren Modificationen ist die Beurtheilung der Constitution der aus dem Amylen des Fuselöls erhaltenen Pimelinsäure in ein neues Stadium eingetreten. Soweit die vorliegenden Angaben von Zelinsky und Besredka erkennen lassen, ist die von ihnen dargestellte niedrig schmelzende Trimethylbernsteinsäure nicht identisch mit der Amylenpimelinsäure — abgesehen von dem niedrigen Schmelzpunkt deutet namentlich der Krystallwassergehalt des Calciumsalzes,  $3\frac{1}{2}$  Moleküle statt der von uns gefundenen 2 Moleküle, darauf hin — und es wird daher für mich immer wahrscheinlicher, dass die von uns untersuchte Säure die asymmetrische Aethylmethylbernsteinsäure



ist. Diese Annahme gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass nach den in meinem Laboratorium gemachten Erfahrungen der Austausch der Bromatome in den Bromverbindungen des Aethylens und seiner Homologen immer schwieriger wird, je mehr Wasserstoffatome des Aethylens durch Alkyle ersetzt worden sind. Es kann daher ganz gut möglich sein, auch wenn der Hauptbestandtheil des Amylens aus Trimethyläthylen bestand, dass das Trimethyläthylenbromid sich nicht mehr an dem Austausch der Bromatome gegen Cyan betheiligte, so dass nur das beigemengte in geringerer Menge vorhandene Aethylmethyläthylenbromid beim Kochen mit Cyankalium eine kleine Menge des Nitrils der zweibasischen Säure liefert. Im Hinblick auf die äusserst geringe Ausbeute der zweibasischen Säure scheint diese Erklärung an innerer Wahrscheinlichkeit zu gewinnen.

Ich benutze diese Gelegenheit, noch auf einen anderen Vorwurf zu erwidern, den die HH. Zelinsky und Besredka in ihrer wiederholt citirten Mittheilung bezüglich einer jüngsten Publication von Wildermann und mir<sup>2)</sup> erheben. Es ist uns in dieser Abhandlung leider das Missgeschick passirt, dass wir in der theoretischen Berechnung der Wasserstoffprocente einen Rechenfehler begingen, 6,25 statt

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 3414.

7,5 pCt. Wasserstoff für die Säure  $C_7H_{12}O_4$  berechneten und in Folge dessen, da die ausgeführten Analysen gut mit diesen irrthümlichen Procentzahlen übereinstimmten, auch zu falschen Schlussfolgerungen bezüglich der Zusammensetzung der aus dem Tribrompentan erhaltenen Dicarbonsäure gelangt sind. Indem wir dieses Versehen, oder wie die HH. Zelinsky und Besredka sich auszudrücken belieben, »groben Fehler«, aufs Lebhafteste bedauern, können wir nicht umhin, dagegen zu protestiren, dass dieser übrigens leicht rectificirbare Rechenfehler auf eine Weise hervorgehoben wird, welche mit dem Wortlaut der Mittheilung von Wildermann und mir absolut nicht in Einklang steht. Der Hauptinhalt dieser Abhandlung bezieht sich auf den von Wildermann erbrachten Nachweis, dass der grösste Theil des Amylenbromids unter Abspaltung von Bromwasserstoff durch das Cyankalium zersetzt wird, und dass in Folge der Bromwasserabspaltung reichliche Mengen huminartiger Zersetzungsproducte auftreten, so dass man in der Einwirkung des Cyankaliums eine diagnostische Reaction für die mehr oder weniger leicht erfolgende Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Halogenverbindungen besitzt, ferner auf die Thatsache, dass durch Einführung eines weiteren Bromatoms in das Amylenbromid diese Abspaltung von Bromwasserstoff verringert wird. Für die aus den entstandenen Nitrilen gewonnenen Säuren haben wir uns die genauere Untersuchung ausdrücklich vorbehalten, und wir haben nur über die mögliche Zusammensetzung und Constitution dieser Säuren eine Reihe von Vermuthungen geäussert, welche, weil eben nur Vermuthungen, den HH. Zelinsky und Besredka noch keineswegs das Recht geben, zu behaupten, dass die syrupförmige Trimethylbernsteinsäure aus der Reihe der bekannten Verbindungen gestrichen werden muss.

Wir selbst haben mit keinem Wort die Existenz der syrupförmigen Trimethylbernsteinsäure als sicher begründet hingestellt, wir haben nur vermuthet, dass möglicherweise in dieser syrupförmigen Säure eine stereochemisch isomere Modification der Trimethylbernsteinsäure vorhanden sein könne.

Wir verzichten vor der Hand darauf, über die Constitution dieser syrupförmigen Säure weitere Vermuthungen auszusprechen, hoffen aber bald in der Lage zu sein, auf Grund eingehender Untersuchungen mit neuem Material, weitere positivere Angaben machen zu können.

Stuttgart, im März 1891.

Chemisches Laboratorium der technischen Hochschule.

---