

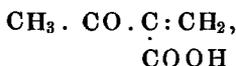
Derivates haben aber bis jetzt noch keinen Aufschluss darüber gebracht, an welcher Stelle das Brom eingetreten ist.

Bei der Ausführung der beschriebenen Versuche wurde ich auf das Erfolgreichste von meinem Privatassistenten Hrn. A. Tigerstedt unterstützt, dem ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

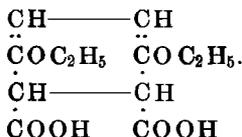
325. P. Walden: Zur Kenntniss der Tetrinsäure, Oxytetrinsäure und ihrer Homologen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 18. Juni.)

Die im Jahre 1880 von Demarçay¹⁾ aus den mono- und dibromalkylsubstituirten Acetessigestern dargestellten und unter der Bezeichnung »Tetrinsäure, Oxytetrinsäure und ihre Homologen« beschriebenen Säuren sind wiederholt Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen. — Nachdem schon 1883 Pawlow²⁾ und Fittig³⁾ sowohl bequemere Darstellungsmethoden, als auch die richtige empirische Zusammensetzung der Tetrinsäure und ihrer Homologen kennen gelehrt, ist hingegen die Frage nach der Constitution genannter Säuren bis zur Gegenwart unentschieden geblieben. Pawlow gab der Tetrinsäure die Formel



wonach sie einbasisch und α -Acetylacrylsäure sein sollte; für die Pentinsäure wurde von Wedel⁴⁾ eine ganz andere Constitutionsformel zu beweisen gesucht; er betrachtet diese Säure als einen Abkömmling der Succinylbernstensäure und denkt sie sich folgendermaassen zusammengesetzt:



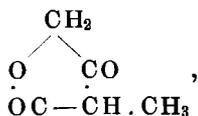
¹⁾ Ann. chim. phys. 20 [5], 433 (1880).

²⁾ Journ. russ. Phys.-Chem. Gesellsch. 15, 94, 274 (1883); diese Berichte XVI, 1870.

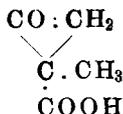
³⁾ Diese Berichte XVI, 1939 (1883).

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 219, 104 (1883).

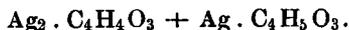
nach dieser Ansicht wären die Tetrinsäure und ihre Homologen zwei-basische Carbonsäuren. Moscheles ¹⁾ nimmt die Frage nach der Constitution wiederum auf und sieht sich auf Grund seiner Versuche zu der Annahme gedrängt, die eben citirten Anschauungen über die Constitution als unhaltbar zu betrachten und der Tetrinsäure eine ganz anders geartete Formel zuzuerkennen, und zwar



wonach diese Verbindung überhaupt keine Carbonsäure, sondern als ein Lacton zu betrachten wäre. Gegen diese Auffassung wendet sich wiederum neuerdings Wolff ²⁾ und nimmt für die Tetrinsäure die Constitution einer echten einbasischen Carbonsäure mit folgender Formulirung in Anspruch:



Die Oxytetrinsäure und ihre Homologen wurden von Demarçay aus den monoalkylirten Dibromacetessigestern dargestellt und erhielten die allgemeine Formel: $3 \text{C}_n \text{H}_{2n-4} \text{O}_3 \cdot \text{H}_2 \text{O}$; die Oxytetrinsäure gab z. B. das folgende Natronsalz: $\text{Na}_2 \text{O} \cdot 3 (\text{NaC}_4 \text{H}_3 \text{O}_3)$; — die Säuren sollten somit fünfbasisch sein. Durch Reduction dieser Oxysäuren wurden wasserstoffreichere Verbindungen von der Formel $\text{C}_n \text{H}_{2n-2} \text{O}_3$ erhalten; so aus der Oxytetrinsäure die Hydroxytetrinsäure $\text{H}_6 \text{C}_4 \text{O}_3$, deren Silbersalz die folgende Zusammensetzung haben sollte:



Auf die Unnatürlichkeit der Formeln Demarçay's wies zuerst Beilstein ³⁾ hin und gab für die Oxysäuren die Formel $\text{C}_n \text{H}_{2n-4} \text{O}_4$, für die Hydroxysäuren die Formel $\text{C}_n \text{H}_{2n-2} \text{O}_4$ an; beide Reihen wären nach dieser Auffassung als wahre Dicarbonsäuren zu betrachten. — An der Hand der Analysenresultate Demarçay's und seiner Angaben über die Schmelzpunkte und sonstigen Eigenschaften der Säuren, wie ihrer Amide, Ester u. s. w. wies dann Gorbow ⁴⁾ darauf hin, dass die Oxysäuren Demarçay's eine sehr grosse Uebereinstimmung mit den theilweise schon bekannten Homologen der Fumarsäuren zeigten, die Hydroxysäuren aber den monoalkylsubstituirten Bernsteinsäuren sich anschließen. Auf Grund seiner Versuche an der Oxytetrinsäure will

¹⁾ Inaugural-Dissertation 1888.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 260, 87 (1890).

³⁾ Organ. Chemie, II. Aufl. I. B. S. 561 (1886).

⁴⁾ Journ. russ. Phys.-Chem. Gesellsch. 19, 605 (1887).

dann neuerdings Cloëz¹⁾ die Identität dieser Säure mit der Mesaconsäure constatirt haben.

Im Nachfolgenden will ich versuchen, mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit Aufschlüsse über die Natur, Basicität und Zugehörigkeit der eben besprochenen drei Säuregruppen zu erbringen.

Als erste Aufgabe galt es, die wahre Moleculargröße dieser Säuren kennen zu lernen. Durch die Untersuchungen Ostwald's²⁾ ist bekannt, dass die Leitfähigkeit der neutralen Natronsalze echter Säuren ein sicheres Kriterium für die Basicität liefert, indem die moleculare elektrische Leitfähigkeit, gemessen bei 25° C. zwischen den Verdünnungen $v = 32$ L und $v = 1024$ L, pro Aequivalentgewicht folgende Zunahme aufweist:

für die Natronsalze einbasischer Säuren:	$\Delta =$	ca. 10,
» » » zweibasischer »	$\Delta =$	18—20,
» » » dreibasischer »	$\Delta =$	28—30,
» » » vierbasischer »	$\Delta =$	ca. 40.

War also die Auffassung Pawlow's, Fittig's und Wolff's richtig, dass die Tetrinsäure und ihre Homologen einbasische Carbonsäuren sind, so musste für Δ ein Werth = 10, — im andern Fall musste entsprechend der Ansicht Wedel's über die zweibasische Natur dieser Säuren für $\Delta =$ ca. 18—20 gefunden werden.

Zur Orientirung sei daran erinnert, dass v Verdünnung in Litern pro Grammäquivalentgewicht, μ die moleculare Leitfähigkeit, 100 m die Dissociation in Procenten, 100 k die Affinitätsconstante und μ_{∞} die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung bedeuten.

Tab. 1. Tetrinsaures Natron.

v	μ	
32	69.94	} $\Delta_{32-1024} = 10.11$
128	74.86	
1024	80.05	

Tab. 2. Pentinsaures Natron.

v	μ	
32	67.70	} $\Delta = 10.00$
128	72.84	
1024	77.70	

Tab. 3. Hexinsaures Natron.

v	μ	
32	65.90	} $\Delta = 10.02$
128	70.79	
1024	75.92	

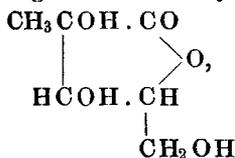
¹⁾ Chem.-Ztg., Referate, S. 594, 608 (1890).

²⁾ Zeitschr. phys. Chem. I, 74, 97; II, 840, 901.

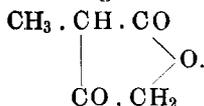
Wir erkennen also, dass die Tetrinsäure und ihre Homologen einbasische Säuren sind.

Nach Ermittlung der Moleculargrösse dieser Säuren konnte nunmehr die Frage nach ihrer Constitution elektrisch zu lösen versucht werden. Entsprach die Auffassung von Moscheles der Wirklichkeit, so musste die Affinitätsgrösse dieser Säuren einen sehr geringen Werth haben. Um einen ungefähren Maassstab für die Leitfähigkeit derartiger Lactone zu haben, wurden die Saccharine zur Untersuchung herangezogen; ich verdanke beide Proben der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Kiliani-München.

Das Saccharin wird folgendermaassen symbolisirt:



daneben stelle ich die Formulirung der Tetrinsäure:



Es erscheint von vornherein als sehr wahrscheinlich, dass ein Körper von der Constitution des Saccharins in Folge der drei Hydroxylgruppen besser leiten werde, als die Tetrinsäure. Hier die Messungen:

Tab. 4. Saccharin.

ν	μ	100 m	100 k
32	2.32	0.65	0.00013
64	2.99	0.84	0.00011
128	4.02	1.12	0.00010

$$\mu_{\infty} = 358.$$

Tab. 5. Isosaccharin.

ν	μ	100 m	100 k
32	2.72	0.76	0.00018
64	3.59	1.00	0.00016
128	4.46	1.25	0.00011

$$\mu_{\infty} = 358.$$

Tab. 6. Tetrinsäure (Schmp. 188°).

ν	μ	100 m	100 k
32	17.85	4.99	0.00818
64	24.95	6.97	0.00816
128	34.72	9.70	0.00814
256	47.86	13.37	0.00806

$$\mu_{\infty} = 358.$$

$$K = 0.0082.$$

Tab. 7. Pentinsäure (Schmp. 127°).

ν	μ	100 m	100 k
32	18.26	5.13	0.0087
64	25.57	7.18	0.0087
128	35.63	10.01	0.0087
256	48.91	13.74	0.0086
1024	90.98	25.56	0.0086

$$\mu_{\infty} = 356.$$

$$K = 0.0087.$$

Tab. 8. Hexinsäure (Schmp. 126—127°).

ν	μ	100 m	100 k
64	25.06	7.08	0.0084
128	35.07	9.91	0.0085
512	66.27	18.72	0.0084

$$\mu_{\infty} = 354.$$

$$K = 0.0084.$$

Tab. 9. Isoheptinsäure (Schmp. 149—151°).

ν	μ	100 m	100 k
128	34.37	9.76	0.0083
256	47.80	13.58	0.0083
512	65.89	18.58	0.0083

$$\mu_{\infty} = 352.$$

$$K = 0.0083.$$

Tab. 10. Isooctinsäure ¹⁾ (Schmp. 128—129°).

ν	μ	100 m	100 k
256	45.61	13.03	0.0076
512	62.88	17.97	0.0077

$$\mu_{\infty} = 350.$$

$$K = 0.0077.$$

Es ergibt sich beim Vergleich dieser Zahlen, dass der Tetrinsäure und ihren Homologen ein von der Constitution der Saccharine ganz abweichender Aufbau zuzusprechen ist; die ersteren Säuren sind etwa 65mal stärker als die Saccharine, etwa 5mal stärker als die einbasischen Fettsäuren, sie sind stärker als die β -Oxypropionsäure ($K = 0.00311$) und Lävulinsäure ($K = 0.00255$). Um jedoch ein grösseres Vergleichsmaterial heranzuschaffen und vor irrthümlicher Interpretation der erhaltenen Werthe sich zu sichern, wurden noch verschiedenartige Körperklassen der Messung unterworfen. Es konnte immerhin die Tetrinsäure von den Saccharinen darum so verschieden sein, weil sie ein sogen. leicht bewegliches Wasserstoffatom besitzt;

¹⁾ Aus Bromisoamylacetessigester dargestellt und laut Analyse als der Formel $C_9H_{14}O_3$ entsprechend zusammengesetzt.

dann musste aber erwartet werden, dass auch Acetessigester und alkylirte Acetessigester schon — wegen desselben Wasserstoffatomes — gute Leiter sein würden.

Tab. 11. Acetessigester (käuflich, Kahlbaum).

ν	μ
128	1.18
256	1.20

Tab. 12. Aethylacetessigester.

ν	μ
128	0.068
256	0.070

Die oben erwartete gute Leitfähigkeit für diese Ester ist also nicht vorhanden, das leicht bewegliche Wasserstoffatom allein kann demnach nicht die Stärke der Tetrinsäure bedingen, da die reinen Acetessigester so gut wie gar nicht leiten.

Des weiteren wurden noch gemessen: Trioxychinolin und α -Naphтол.

Tab. 13. Trioxychinolin.

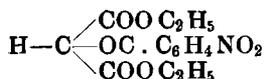
ν	μ
1250	2.03
2500	2.18

Tab. 14. α -Naphтол.

ν	μ
500	0.795
1000	1.15

Auch diese Verbindungen gehören, analog den von Bader¹⁾ untersuchten Di- und Trioxybenzolen, zu den sehr schlechten Leitern.

Ein ganz unerwartetes und höchst bemerkenswerthes Verhalten zeigt jedoch der von Bischoff und Rach²⁾ dargestellte *o*-Nitrobenzoylmalonsäureäthylester:



Das noch freie Wasserstoffatom dieses Esters ist im Stande, mit Natrium, Kalium und Eisen in Wasser beständige Verbindungen zu geben, speciell die Natrium- und Kalium-Verbindungen sind intensiv gelb gefärbt und werden durch Kohlensäure in wässriger Lösung nicht zerlegt; der freie Ester vermag in wässrigen Lösungen von Kaliumacetat, bernsteinsaurem Natron, glycolsaurem, ameisensaurem und

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chemie VI, 291 (1890).

²⁾ Diese Berichte XVII, 2792; Ann. Chem. Pharm. 251, 360 (1889).

salicylsaurem Natron, weinsaurem Kali das Natrium resp. Kalium an sich zu ziehen und die entsprechende gelbe Verbindung damit zu geben.

Die wässrige Lösung des freien Esters lässt sich mit Barytwasser scharf titiren; eine Verseifung des Esters durch das Barytwasser war wegen der grossen Verdünnungen ausgeschlossen: der Ester war gelöst in 1000 L Wasser und das benutzte Barytwasser war $\frac{1}{24}$ und $\frac{1}{120}$ normal. Eine Lösung (1 : 300) des Esters in 50 procentigem Alkohol zeigte ebenfalls ganz scharfe Uebergänge beim Titiren unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator, wobei der Ester sich stets als eine einbasische Säure verhielt.

Ich lasse nachstehend Bestimmungen sowohl an der von Bischoff dargestellten gelben Kaliumverbindung (Originalpräparat zeigte neutrale Reaction), als auch an der aus Natronlauge und dem Ester erhaltenen Natriumverbindung (erhalten durch Lösen des feingepulverten Esters in $\frac{1}{32}$ normaler Natronlauge), als auch an der freien Verbindung folgen:

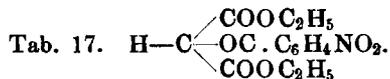
Tab. 15. $\text{K}-\text{C} \begin{cases} \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ \text{OC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{cases}$

v	μ	
32	81.44	}
64	84.52	
128	87.21	
1024	92.64	
		$\Delta_{32-1024} = 11.20$

Tab. 16. o-Nitrobenzoylmalonsäureester und Natronlauge.

v	μ	
32	61.11	}
128	66.10	
512	68.98	
1024	70.16	
		$\Delta_{32-1024} = 9.05$

Da die Kalisalze um etwa 20—21 Einheiten besser leiten als die entsprechenden Natronsalze, so sind die Werthe direct vergleichbar und zeigen eine gute Uebereinstimmung, — ein Beweis, dass der Wasserstoff des Esters im Stande ist, analog einer Wasserstoffsäure, mit dem Natrium des Natronhydrats sich zu einem Salz zu verbinden.

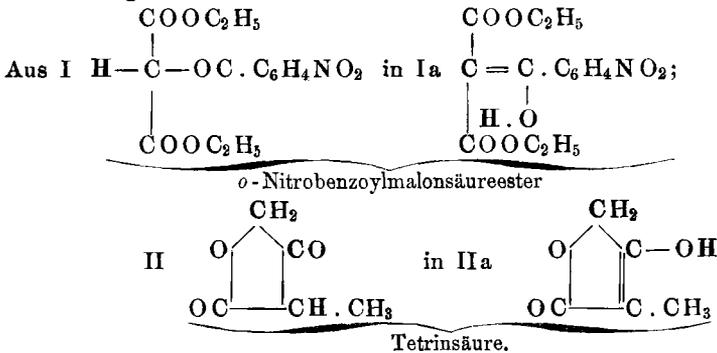


a				b	c			
v	μ	100 m	100 k	μ	v	μ	100 m	100 k
1000	127	36.4	0.0208	—	1200	136	38.97	0.0207
2000	164	47.0	0.0208	163	2400	174	49.9	0.0207
					$\mu_\infty = 349$			
$\mu_\infty = 349$					$\mu_\infty = 349$			
$\text{K} = 0.0208$					$\text{K} = 0.0207$			

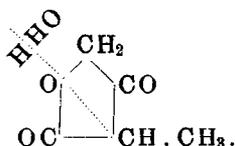
Die Dissociationsconstante dieser Verbindung erreicht einen hohen Werth, sie wird auf rund 0.021 angenommen: sie übertrifft die *m*- und *p*-Oxybenzoësäure ($K = 0.0087$ und 0.0029) und erreicht fast den Werth der Glycerinsäure ($K = 0.0228$). Eine Abspaltung von *o*-Nitrobenzoësäure ist kaum anzunehmen, da sonst — entsprechend der Titration — diese Spaltung eine möglichst vollkommene, in Folge dessen der K -Werth aber viel höher sein und der *o*-Nitrobenzoësäure nahe stehen müsste, für diese jedoch $K = 0.62$ ermittelt worden ist. Die Lösung a (= 1000 L) wurde hergestellt, indem der feinstgepulverte Ester in Wasser bis zu 60° erwärmt, die Lösung b (= 2000 L) in gleicher Art nur bis 30° , die Lösung c (= 1200 L) jedoch durch Einbringen des Esters in auf 50° vorgewärmtes Wasser hergestellt: — auf die Leitfähigkeit hat die Art der Lösung somit keinen Einfluss, ebenso wie die Temperatur und Verdünnung. Eine Zersetzung tritt erst beim längeren Kochen ein, indem die Farbe aus hellgelb in braungelb umschlägt und Titer, wie Leitfähigkeit erheblich zurückgehen.

Aus Allem lässt sich der Schluss ziehen, dass in dem *o*-Nitrobenzoylmalonsäureester ein Körper vorliegt, welcher sich wie eine starke, einbasische Säure verhält, trotzdem der wirkende Wasserstoff weder an Sauerstoff (wie in der COOH -Gruppe), noch an Stickstoff (wie in $\text{C}^{\text{N}}_{\text{R}}>\text{N}$ -H-Verbindungen, wo R einen Säurerest bedeutet), sondern als direct an den Kohlenstoff gebunden angenommen wird.

Dieses ist zugleich der einzige bisher bekannte Fall, der zur etwaigen Erklärung der stark sauren Natur der Tetrinsäure und ihrer Homologen herangezogen werden könnte, ohne dass in diesen Verbindungen eine Carboxylgruppe angenommen zu werden braucht, indem unter gewissen Umständen — bei Anwesenheit sogenannter negativer Gruppen — das am Kohlenstoff haftende Wasserstoffatom ähnliche labile Eigenschaften erlangen kann, wie es z. B. in der Carboxylgruppe besitzt: so kann in den vorliegenden Fällen der Wasserstoff seinen Ort folgendermaassen wechseln:



Es kann daher die Höhe der Dissociationsconstante für die Tetrinsäure nicht als entscheidender Beweis gegen eine Lactonformel, d. h. gegen die Moscheles'sche Constitutionsformel dienen, zumal auch die chemischen Thatsachen manches zu Gunsten derselben bieten, so z. B. die Unfähigkeit des sogenannten Tetrinsäureesters, mit Phenylhydrazin sich zu condensiren, was wohl der Fall sein könnte, wenn — wie Wolff es annimmt — eine Ketogruppe vorhanden wäre; das Ausbleiben der Eisenchloridreaction bei diesem Ester, obwohl die Tetrinsäure selbst sowohl, als auch der Acetessigester dieselbe geben; die Widerstandsfähigkeit des Tetrinsäurechlorids gegen Wasser und Alkalien, entgegen dem Verhalten der übrigen Säurechloride; dagegen wäre bei der Annahme der Lactonformel eine leichte Spaltung des Lactonringes zu erwarten, worüber keine Daten bisher vorliegen:



Die Frage nach der Constitution dieser eigenartigen Körperklasse muss entschieden als noch offen betrachtet werden, und vermag erst weiteres experimentelles Material dieselbe ihrer endgültigen Lösung zuzuführen. Die Auffassung Wedel's, diese Säuren seien zweibasisch, muss entschieden als falsch bezeichnet werden, die Körper gehören unzweifelhaft zu den starken, einbasischen Säuren.

Für die Oxytetrinsäure und ihre Homologen galt es zuerst ebenfalls die Moleculargrösse zu ermitteln, d. h. zu entscheiden, ob sie nach Demarçay als fünfbasische Säuren zu betrachten wären, oder ob sie zweibasisch und dann nach der von Beilstein und Gorbow wahrscheinlich gemachten Formel $C_nH_{2n-4}O_4$ zusammengesetzt wären.

Tab. 18. Oxytetrinsäures Natron.

ν	μ	
32	82.30	
128	91.11	$\Delta_{32-1024} = 18.70$
1024	101.0	

Der Werth für Δ spricht für die zweibasische Natur der Oxytetrinsäure. Dann konnte aber die Oxytetrinsäure identisch mit der Mesaconsäure, die Oxytetrinsäure identisch mit der von Fittig¹⁾ und Bischoff²⁾ dargestellten Aethylfumarsäure, die Oxyhexinsäure identisch mit der Fittig'schen Aethylmesaconsäure³⁾ sein, — falls eben

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 255, 42.

²⁾ cf. vorhergehende Abhandlung.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 87.

diese Oxysäuren sich mit den höheren Homologen der Fumarsäure decken sollten.

Tab. 19. Oxytetrinsäure.

ν	μ	100 m	100 k
32	52.09	14.67	0.0789
64	71.69	20.19	0.0798
128	96.82	27.27	0.0799
256	127.8	36.00	0.0791

$$\mu_{\infty} = 355.$$

$$K = 0.0794.$$

Für die Mesaconsäure fand Ostwald $K = 0.0790$. Der Schmelzpunkt der Mesaconsäure liegt nach Swarts bei 202° , die von mir dargestellte Oxytetrinsäure schmolz bei $201-202^{\circ}$. Die sonstigen Eigenschaften: Schwerlöslichkeit in Wasser, Krystallform etc. lassen ebenfalls an Uebereinstimmung nichts zu wünschen übrig, so dass beide Säuren als identisch angesprochen werden können.

Tab. 20. Oxyptentinsäure. Tab. 12a. Aethylfumarsäure.

ν	μ	100 m	100 k	μ
32	56.21	15.88	0.094	56.15
64	77.3	21.84	0.095	77.3
128	104	29.4	0.096	104
256	137	38.7	0.096	137

$$\mu_{\infty} = 354.$$

$$K = 0.094.$$

Die elektrische Leitfähigkeit der Oxyptentinsäure und der von Bischoff dargestellten Aethylfumarsäure sind identisch. Die Oxyptentinsäure schmilzt bei $193-195^{\circ}$, die Aethylfumarsäure ebenfalls bei $193-195^{\circ}$; die Oxyptentinsäure löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Aether, sehr wenig in Chloroform und Ligroin.

Des weiteren wurde zum Identitätsnachweis der Versuch unternommen, die Oxyptentinsäure in eine ihr isomere Säure umzuwandeln, was ja gelingen musste, falls sie identisch mit der Aethylfumarsäure war. Es wurden 4 g Oxyptentinsäure mit 6 g Phosphorsäureanhydrid aus einem Kölbchen im Oelbade destillirt; im Kölbchen verblieb ein voluminöser kohlig. Rückstand; das Destillat, ein hellgelbes Oel, ca. 1 g wurde mit verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht, mit Schwefelsäure übersäuert und mit Aether extrahirt; beim Verdunsten des Aethers hinterblieb eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, die bald zu einem Krystallbrei erstarrte; die Krystalle wurden wiederholt aus Chloroform und Ligroin umkrystallisirt, es resultirten schliesslich kleine Prismen vom Schmelzpunkt $97-98^{\circ}$.

Die Aethylmaleinsäure Bischoff's schmilzt bei 98.5°, die Methylcitraconsäure Fittig's bei 100—101°.

Die elektrische Leitfähigkeit des aus Oxypentinsäure erhaltenen Präparats (III), der Aethylmaleinsäure Bischoff's (I) und der Methylcitraconsäure Fittig's (II) wurde zu folgenden Werthen ermittelt:

Tab. 21.

<i>v</i>	μ		
	I	II	III
32	85.6	84.86	84.22
64	114	113.4	112.6
128	148	146.6	145.2

Die Differenzen zwischen I und II, sowie II und III bleiben unterhalb 1 pCt.; die Säuren können also sehr wohl als identisch angesehen werden.

In wässriger Lösung mit Barytwasser neutralisirt, gab die aus Oxypentinsäure erhaltene Säure beim Verdunsten der Lösung einen plötzlich in der Hitze sich bildenden Niederschlag, welcher beim Abkühlen sich wieder vollständig löste: für die Aethylmaleinsäure wird von Fittig als charakteristisch angegeben die Schwerlöslichkeit des Baryumsalzes in der Hitze und nachherige Auflösung beim Abkühlen.

In Anbetracht alles dessen kann die Oxypentinsäure als tatsächlich mit der Aethylfumarsäure Bischoff's (Methylmesaconsäure Fittig's) identisch betrachtet werden.

Der Vollständigkeit wegen habe ich auch die folgenden Homologen der Demarçay'schen Oxysäuren untersucht und führe kurz Folgendes an:

Die Oxyhexinsäure ergab für $k = 0.093$; sie beginnt zu schmelzen bei 173°, fließt herunter bei 173.5 und ist klar bei 174°. Für die Aethylmesaconsäure giebt Fittig den Schmelzpunkt zu 174—175° an.

Die Isooxyhexinsäure zeigte den Schmelzpunkt 185—186°; jedoch trat der Werth für k ganz aus der Reihe heraus, und auch die Elementaranalyse gab keine stimmenden Resultate, sodass ich von ihrer näheren Untersuchung Abstand nahm; Umkrystallisiren aus Wasser änderte weder den Schmelzpunkt, noch das Leitvermögen.

Die Oxyheptinsäure schmilzt bei 184—185°, zeigt — wie alle vorhergehenden Säuren — die von Demarçay schon früher gegebenen Eigenschaften und ergab für

$$K = 0.093, \text{ wenn}$$

$$\mu_{\infty} = 352.$$

Die Hydroxysäuren Demarçay's mussten nunmehr als mit den monoalkylsubstituirten Bernsteinsäuren identisch erwartet werden. Um

alle Zweifel auszuschliessen, wurde auch hier zum Nachweis der falschen Moleculargrössen Demarçay's die Basicität ermittelt.

Tab. 22. Hydroxytetrinsaures Natron.

v	μ	
32	78.40	} $\Delta_{32-1024} = 18.00.$
128	87.07	
1024	96.40	

Tab. 15. Hydroxyheptinsaures Natron.

v	μ	
32	74.70	} $\Delta_{32-1024} = 17.55.$
128	83.15	
1024	92.25	

Die Säuren sind thatsächlich Dicarbonsäuren.

Die Bestimmung der Affinitätsconstanten ergab die folgenden Resultate:

Tab. 23. Hydroxytetrinsäure.

v	μ	100 m	100 k
32	18.19	5.14	0.0087
64	25.45	7.18	0.0087
128	35.33	9.98	0.0086
256	48.74	13.8	0.0086
$\mu_{\infty} = 354$			
K = 0.0086			

23a. Methylbernsteinsäure (Ostwald).

μ
18.17
25.44
35.32
48.78
$\mu_{\infty} = 354$
K = 0.0086

Die elektrische Leitfähigkeit beider Säuren ist also gleich.

Der Schmelzpunkt der aus einem Gemisch von Benzol mit wenig Aether krystallisirten Hydroxytetrinsäure war genau 112°; die Methylbernsteinsäure schmilzt bei 112°.

Tab. 24. Hydroxyhexinsäure.

v	μ	100 m	100 k
32	18.17	5.18	0.00883
64	25.39	7.23	0.00881
128	35.41	10.09	0.00884
256	48.83	13.91	0.00878
$\mu_{\infty} = 351$			
K = 0.00882.			

24a. Propylbernsteinsäure.

μ
18.20
25.47
35.25
48.47
$\mu_{\infty} = 351$
K = 0.00886.

Die Uebereinstimmung ist eine vollständige.

Aus Benzol mit wenig Aether krystallisirt, gab die Säure den Schmelzpunkt folgendermassen:

Beginn des Schmelzens	91°
Herunterfliessen	92°
Klar	92.5°

Der Schmelzpunkt der von Fittig aus der Aethylmesaconsäure durch Reduction erhaltenen Propylbernsteinsäure ist 91—92°.

Tab. 25. Isohydroxyhexinsäure.		25a. Isopropylbernsteinsäure.
<i>v</i>	<i>μ</i>	<i>μ</i>
64	23.76	23.58
128	32.86	32.66
256	45.59	45.50
512	61.97	61.97

Der Schmelzpunkt der aus Wasser fractionirt krystallisirten Säure ist:

Beginn	112°
Herunterfliessen	114°
Klar	115°

Die Isopropylbernsteinsäure schmilzt nach Waltz, Laurent etc. bei 114°.

Die Analysenzahlen Demarçay's weisen für die Isohydroxyhexinsäure eine ganz erhebliche Abweichung von der einer Isopropylbernsteinsäure zukommenden quantitativen Zusammensetzung auf; es dürfte daher nicht ganz überflüssig sein, die Resultate einer an der soeben beschriebenen Säure ausgeführten Analyse hier einzuschalten.

Für C ₇ H ₁₂ O ₄ berechnet	Gefunden	Demarçay's Analysen
C 52.50	52.21	55.25 pCt.
H 7.50	7.57	7.82 »

Tab. 26. Hydroxyheptinsäure.

<i>v</i>	<i>μ</i>	100 m	100 k	
32	18.12	5.16	0.00878	<i>μ</i> _∞ = 351
64	25.46	7.26	0.00887	K = 0.00882.
128	35.41	10.09	0.00884	

Aus Benzol, gemischt mit wenig Aether, krystallisirt, zeigt die Säure im Carpillarröhrchen das folgende Verhalten:

Beginn des Schmelzens bei . .	104°
» » Herunterfliessens bei	104°
» » klar bei	104.5°

Auch von dieser Säure wurde eine Elementaranalyse ¹⁾ gemacht, weil Demarçay für den Kohlenstoffgehalt ein Plus von 3.04 pCt. angiebt.

Für C ₈ H ₁₄ O ₄ berechnet	Gefunden	Demarçay's Analyse
C 55.17	54.5	58.21 pCt.
H 8.04	7.9	8.61 »

¹⁾ Beide Analysen wurden lebenswürdigst von meinem Collegen Dr. Mintz ausgeführt.

Die Hydroxyheptinsäure muss demnach als Isobutylbernsteinsäure angesprochen werden.

In Anbetracht all dieser Uebereinstimmung lässt sich behaupten, dass die Hydroxysäuren Demarçay's monoalkylirte Bernsteinsäuren sind; umgekehrt aber ist dieser Umstand ein weiterer Beweis für die Identität der Demarçay'schen Oxy-säuren mit den monoalkylsubstituirten Fumarsäuren. —

Was nun die Darstellung und die Ausbeute der alkylirten Fumarsäuren nach der Demarçay'schen Reaction betrifft, so möchte ich kurz Folgendes bemerken.

Die Bromirung des Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Isobutylacetessigesters wurde in absolutem Aether vollführt, wobei unter allmählichem Zusatz des Broms und ständiger Kühlung durch Eiswasser die Reaction sich schnell und gut vollzieht; Aether und Bromwasserstoff wurden auf dem Wasserbade verjagt und das gelbe bis gelbrothe Dibromproduct direct weiter verarbeitet. Auf je ein Molekül des Dibromesters wurden etwa fünf bis sechs Moleküle reinen Kalihydrats in feingepulvertem Zustand angewandt, wobei das Aetzkali mit etwa der Hälfte seines Gewichts absoluten Alkohols vermengt wurde; unter beständigem Schüteln des Kolbens und Kühlung mit kaltem Wasser wurde portionenweise der Dibromester hinzugegeben. Zur Beendigung der Reaction wurde dann das Reactionsproduct noch auf dem Wasserbade etwa eine halbe Stunde lang digerirt und darauf mit Wasserdampf die flüchtigen Producte abdestillirt; die nachbleibende, dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure übersäuert und wiederholt mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt eine mehr oder weniger gefärbte, schmierige und sehr intensiv nach den Fettsäuren riechende Krystallmasse; sie kann indessen durch mehrmaliges Lösen in heissem Wasser und Behandlung mit Thierkohle leicht weiss und rein erhalten werden. Die Ausbeute schwankt für die verschiedenen Ester von 22—28 pCt. vom Gewicht des in Arbeit genommenen alkylsubstituirten Acetessigesters. — So wurden z. B. 62 g Isobutylacetessigester vom Siedepunkt 210—218° mit 70 g absolutem Aether gemischt, durch Zufügen von 110 g Brom bromirt; der rohe Dibromester wurde darauf zu 105 g Kalihydrat plus 50 g absolutem Alkohol gegeben; bei Aufarbeitung des Reactionsgemisches in der obenangegebenen Art wurden an reiner Säure erzielt 15 g; — die Operationen sind also ziemlich einfach und wenig zeitraubend, und die Ausbeute ist eine verhältnissmässig gute.

Die Tetrinsäure und ihre nächsten Homologen stellte ich mir aus den einfach bromirten Acetessigestern dar unter Ausschluss von Wasser, durch etwa 6stündiges Erhitzen des Esters in einer Druckflasche auf dem Wasserbade; nachheriges Waschen des gebildeten Krystallbreis mit Ligroin-Benzol und Krystallisiren aus Wasser

giebt leicht die Säuren in reinem Zustand. Die höheren Homologen bilden sich schon durch blosses Stehenlassen des gebromten Esters, schnell beim Erhitzen desselben in offenem Kölbchen bis zur Siedetemperatur des Wassers. So wurden beispielshalber 17 g Isobutylacetessigester mit 20 g Chloroform vermischt und unter Zusatz von 15 g Brom bei Eiswasserkühlung bromirt; das Chloroform wurde auf dem Wasserbade abdestillirt und der nachbleibende Bromester noch etwa eine Stunde weiter erwärmt; beim Abkühlen erstarrte die Masse; die bräunlich gefärbten Krystalle wurden in der eben mitgetheilten Art gereinigt und ergaben 9 g reiner Heptinsäure.

Die Reduction der Oxyssäuren wurde mit granulirtem Zink und verdünnter Schwefelsäure ausgeführt. Beim Erwärmen und unter wiederholtem Schütteln des Kölbchens vollzieht sich die Reaction recht schnell. So wurden 6 g roher Oxyhexinsäure (Aethylmesaconsäure) mit Zink und Schwefelsäure auf dem Wasserbade etwa eine Stunde digerirt, wobei alle schwerlösliche Säure in Lösung gegangen war; zur Beendigung der Reduction wurde die Flüssigkeit mit überschüssigem Zink und Schwefelsäure über Nacht stehen gelassen, darauf filtrirt und mit Aether extrahirt; erhalten wurden $4\frac{1}{2}$ g weisser Krystalle, die, aus Benzol und wenig Aether krystallisirt, den Schmelzpunkt der Propylbernsteinsäure $91-93^{\circ}$ zeigten.

326. E. Besthorn und W. Curtman: Ueber Anilodo- und Oxyacridine.

(Eingegangen am 10. Juni.)

Vor etwa neun Jahren hat der Eine¹⁾ von uns in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Otto Fischer bei Gelegenheit der Arbeiten über das Flavanyl ein Körper untersucht, den Herr Dr. Rudolph in Höchst durch Verschmelzen von Diphenylamin mit Eisessig und Chlorzink erhalten hatte. Die Untersuchung ergab damals, theilweise gestützt auf die schöne Arbeit von Riedel²⁾, durch welche zuerst Klarheit über die Constitution des Acridins erbracht wurde, dass die vorliegende Verbindung zur Classe der Acridine³⁾ gehörte und ein am mittelständigen Kohlenstoffatom methylyirtes Acridin war. Zu der-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 74.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1612.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1820.