

weingeistige Flüssigkeit lieferte beim Verdunsten nach Verlauf von einer Woche Krystalle; letztere wurden wiederholt aus Weingeist und schliesslich zweimal aus Methylalkohol umkrystallisirt. Für ein in dieser Weise erhaltenes vollständig farbloses Präparat fand ich in nahezu 10 procentiger Lösung $[\alpha]_D = 52.64^{\circ}$; eine Zahl, welche mit dem für Traubenzucker angegebenen Drehungsvermögen¹⁾ gut übereinstimmt. Das in bekannter Weise dargestellte Osazon schmolz bei raschem Erhitzen bei 203° . Gegen Hefe verhielt sich der Zucker genau wie Traubenzucker. Bei der Oxydation des Zuckers mit Salpetersäure nach der von R. Gans und B. Tollens²⁾ gegebenen Vorschrift entstand Zuckersäure; für das Silbersalz derselben wurde ein Gehalt von 50.84 pCt. Silber gefunden³⁾. Diese Versuchsergebnisse machen es zweifellos, dass der aus dem Tunicin entstehende Zucker Traubenzucker ist. Es scheint aber, dass derselbe ursprünglich mit einer geringen Menge einer anderen Zuckerart verunreinigt war, denn es bedurfte etwa zehnmaligen Umkrystallisirens aus Weingeist bzw. Methylalkohol, um ein Präparat zu erhalten, welches bei der Untersuchung im Polarisationsapparat ein mit Traubenzucker gut übereinstimmendes Resultat gab; auch lieferte ein aus der Mutterlauge krystallisirendes Product bei der Gährung weniger Gas als das reine Präparat.

Eine ausführliche Mittheilung der hier in aller Kürze aufgeführten Versuchsergebnisse soll demnächst an einem anderen Orte erfolgen.

Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

73. K. Auwers: Ueber Butantetracarbonsäure und eine neue Bildungsweise von Pentamethylenderivaten.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Einleitung.

Vor etwa zwei Jahren⁴⁾ theilte ich mit, dass Versuche im Gange seien, durch Anlagerung von Natriummalonsäureester an die Ester ungesättigter Fettsäuren Polycarbonsäuren der Fettreihe darzustellen. In erster Linie handelte es sich um die Synthese der einfachsten normalen Tetracarbonsäure, der Butantetracarbonsäure von der

Formel $\begin{array}{cccc} \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\ \text{CO}_2\text{H} & & \text{CO}_2\text{H} & & \text{CO}_2\text{H} & & \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, und es wurde in jener Mit-

¹⁾ Für eine reine 10 procentige wässrige Dextroselösung beträgt $[\alpha]_D = 52.74^{\circ}$; B. Tollens, Handbuch der Kohlehydrate 45.

²⁾ Ann. d. Chem. 249, 218.

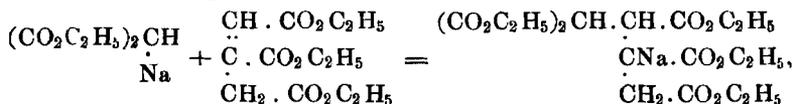
³⁾ Die Theorie verlangt 50.94 pCt. Silber.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 311.

theilung bereits angegeben, dass man auf verschiedenen Wegen zu einer bei 189⁰ schmelzenden Säure von der gewünschten Zusammensetzung gelangt sei. Wiederholungen der Versuche und ein näheres Studium dieser Säure zeigten jedoch bald, dass der erwähnten Säure eine gänzlich andere Constitution zukomme, und veranlassten eine eingehende Untersuchung der einschlägigen Verhältnisse. Diese Arbeiten haben mehrfach lange Unterbrechungen erfahren und sind auch heute noch keineswegs abgeschlossen; da indessen kürzlich P. Walden ¹⁾ gelegentlich des Studiums der elektrischen Leitfähigkeit mehrbasischer Säuren auf jene Säure zu sprechen gekommen ist, will ich bereits jetzt die bisherigen Resultate meiner Untersuchung, bei der ich von den Herren stud. A. Imhäuser und E. Haehnle in dankenswerthester Weise unterstützt worden bin, mittheilen.

Die Anlagerung von Natriummalonsäureester und seiner Alkylsubstitutionsproducte an die Ester zweibasischer ungesättigter Säuren ist, wie frühere Versuche ²⁾ gezeigt haben, eine glatte Reaction, bei der in jedem einzelnen Falle die der Theorie nach zu erwartenden Producte gebildet wurden. Sobald man jedoch die Ester dreibasischer ungesättigter Säuren anwendet, oder den Malonester durch Substanzen wie Aethenyltricarbonsäureester ersetzt, nimmt die Reaction einen sehr complicirten Verlauf.

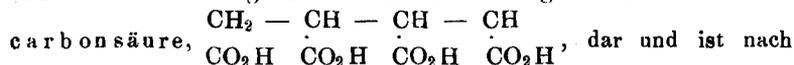
Am genauesten ist vorläufig die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Akonitester studirt worden. Dieselbe sollte normalerweise folgendem Schema entsprechen:



und aus dem Condensationsproduct sollte bei der Verseifung die oben erwähnte normale Butantetracarbonsäure entstehen.

Die in grosser Anzahl ausgeführten Versuche lieferten jedoch sämmtlich nach der Verseifung des Condensationsproductes, die durch Kochen mit mässig concentrirter Salzsäure bewirkt wurde, ein Säuregemisch, aus dem in der Regel nicht weniger als drei gut definirte Säuren isolirt werden konnten.

Die eine derselben schmilzt in ganz reinem Zustand constant bei 244⁰ unter Zersetzung. Diese Säure stellt die gesuchte Butantetracarbonsäure,



dar und ist nach den Untersuchungen von Walden (a. a. O.) identisch mit der von Bischoff ³⁾ durch Verseifung von Butonhexacarbonsäureester gewon-

¹⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 10, 577.

²⁾ Diese Berichte 24, 2887.

³⁾ Diese Berichte 21, 2112.

nenen Säure vom Schmelzpunkt ca. 230°. Der Unterschied der Schmelzpunkte ist zwar nicht unerheblich, doch drücken sehr geringe Verunreinigungen, die sich oft nur durch häufiges Umkrystallisiren entfernen lassen, den Schmelzpunkt der Säure stark herab, wodurch offenbar die Differenz in den Angaben bedingt ist. Die Identität beider Säuren ergibt sich zumal aus der völligen Uebereinstimmung ihres elektrischen Leitvermögens; auch erweisen sich beide Verbindungen bei der Titirung als echte vierbasische Säuren. Dass die vier Carboxylgruppen der Säure an vier verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind, beweist das Verhalten der Säure gegen Acetylchlorid. Durch anhaltende Digestion mit diesem Reagens wird nämlich die Verbindung in einem bei 173° schmelzenden indifferenten Körper von der Zusammensetzung $C_8H_{10}O_8 - 2H_2O = C_8H_6O_6$ übergeführt, der das zweifache Anhydrid der Säure, $\begin{array}{c} CH_2 - CH \cdot CH - CH_2 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ CO \cdot O \cdot CO \quad CO \cdot O \cdot CO \end{array}$ darstellt.

Mehr Schwierigkeiten bot die Aufklärung der Säure vom Schmelzpunkt 189°. Anfangs vermuthete man in ihr eine stereoisomere Butantetracarbonsäure, denn wenn auch mehrfache Analysen der Producte verschiedener Darstellungen unter sich sowohl im Kohlenstoff wie im Wasserstoffgehalt um gut 1 pCt. differirten, so stimmte der gefundene Mittelwerth doch leidlich mit den für eine Säure $C_8H_{10}O_8$ berechneten Zahlen überein:

Analysen: Ber. für $C_8H_{10}O_8$ Proc.: C 41.03, H 4.27; gef. im Mittel: C 41.21, H 5.03.

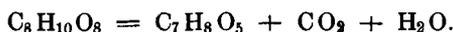
Als indessen später die Condensationsversuche in grösserem Maassstabe wiederholt wurden, erhielt man ein Product, das zwar den gleichen Schmelzpunkt besass und auch äusserlich der früher gewonnenen Säure glich, bei der Analyse jedoch gänzlich abweichende Zahlen gab; Zahlen, die gut auf die Formel $C_7H_8O_5$ stimmten. Häufig wiederholte Darstellungen lieferten stets diese letztere Verbindung; eine directe Vergleichung mit den früher gewonnenen Proben war leider nicht möglich, da diese vollständig aufgebraucht waren; worauf die Abweichung der analytischen Resultate beruht, konnte daher nicht aufgeklärt werden.

Bischoff hat bei seiner Darstellungsweise der Butantetracarbonsäure gleichfalls das Auftreten einer niedriger schmelzenden Säure beobachtet, doch ist diese bei 185° schmelzende Verbindung nach Walden bestimmt verschieden von der Säure (189°) und wahrscheinlich nichts anderes als Bernsteinsäure.

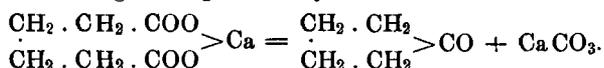
Die oben gegebene Formel $C_7H_8O_5$ wurde durch eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode bestätigt; ferner wurde durch die Analyse des Silbersalzes und durch Titirung der zweibasische Charakter der Säure festgestellt. Man kann also die

Formel $C_7H_8O_5$ auflösen in $C_5H_6O(CO_2H)_2$. Es handelte sich nunmehr darum, zu entscheiden, ob das fünfte Sauerstoffatom in Form einer Hydroxyl- oder einer Ketongruppe vorhanden war; auch an einen durch dieses Sauerstoffatom geschlossenen Ring konnte man denken. Die Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf die freie Säure gab keine unzweideutigen Resultate, dagegen gelang es ohne Schwierigkeit, den Diäthylester der Säure in ein gut krystallisirtes Oxim und Hydrazon überzuführen. Die Säure enthält mithin eine Ketongruppe, entspricht also der Formel $C_4H_6CO(CO_2H)_2$.

Eine Säure von dieser Constitution kann aus einer Butantetracarbonsäure durch Austritt von einem Molekül Kohlensäure und einem Molekül Wasser entstehen:



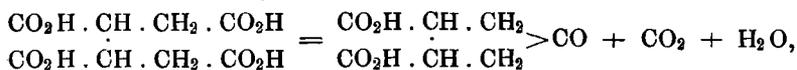
In welcher Weise man sich diesen Austritt zu denken hat, kann nicht zweifelhaft sein, wenn man analoge von anderer Seite gemachte Beobachtungen zum Vergleich heranzieht. Man kann nämlich die normale Butantetracarbonsäure als eine Dicarboxyadipinsäure auffassen. Nun hat J. Wislicenus¹⁾ in Gemeinschaft mit W. Hentschel gezeigt, dass adipinsaures Calcium bei der trocknen Destillation in reichlicher Menge Ketopentamethylen liefert:



Ebenso erhielt Zelinsky²⁾ durch wiederholte Destillation der beiden symmetrischen $\alpha\alpha$ -Dimethyladipinsäuren bei einer Temperatur von $320^0 - 322^0$ kleine Mengen einer öligen Substanz, in welcher er das Dimethylketopentamethylen, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} > \text{CO}$, vermuthet.

Endlich hat vor Kurzem Semmler³⁾ durch trockne Destillation von β -Methyladipinsäure mit Natronkalk das Methylketopentamethylen, $\text{CH}_3 + \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{CO}$ dargestellt.

Ueberträgt man diese Beobachtungen auf den vorliegenden Fall, so kommt man zu folgendem Reactionsschema:



d. h. die bei 189^0 schmelzende Säure darf als eine symmetrische Ketopentamethylendicarbonsäure aufgefasst werden.

Fraglich muss es vorläufig bleiben, ob bei der Condensation von Natriummalonester und Akonitester zunächst das normale Additions-

¹⁾ Tageblatt der Naturforscher-Vers. 1889, S. 237.

²⁾ Diese Berichte 24, 4001.

³⁾ Diese Berichte 25, 3517.

product gebildet wird und erst beim Kochen mit Salzsäure der Ester der Butantetracarbonsäure die angegebene Zersetzung erleidet, oder ob direct bei der Condensation ein Pentamethylenderivat, nämlich der Ester einer Ketopentamethylentricarbonsäure entsteht. Einige zur Aufklärung dieser Frage unternommene Versuche scheinen für diese letztere Annahme zu sprechen, doch sind die bisher erhaltenen Resultate nicht ganz einwandfrei; diese Versuche sollen daher in veränderter Form fortgesetzt werden. Auch soll geprüft werden, ob die Entstehung von Derivaten des Pentamethylens bei derartigen Reactionen eine allgemeine Erscheinung ist.

Bemerkenswerth ist, dass die Bildung des Pentamethylenringes in dem vorliegenden Fall bei sehr viel niederer Temperatur erfolgt als in den angeführten Beispielen. Man darf vielleicht vermuthen, dass es die Anhäufung von Carboxylgruppen im Molekül ist, welche den Ringschluss erleichtert, ähnlich wie die Lactonbildung bei γ -Oxy-säuren durch den Eintritt einer weiteren Carboxylgruppe in das Molekül der Säure befördert zu werden scheint¹⁾.

Die Säure (189^o) bedarf noch einer eingehenden Untersuchung, um weitere Beweise für die angenommene Constitution beizubringen. Zu Gunsten dieser Auffassung kann jedoch bereits jetzt das Verhalten der Säure gegen Salpetersäure hervorgehoben werden, denn gleich dem Wislicenus'schen Ketopentamethylen wird sie bereits bei gelindem Erwärmen von verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. ca. 1.2) ausserordentlich heftig angegriffen. Unter den bisher nur flüchtig untersuchten Oxydationsproducten konnte Oxalsäure in grösserer Menge nachgewiesen werden. Auch bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wird reichlich Oxalsäure gebildet.

Natriumal amalgam verwandelt die Verbindung in eine neue Säure, die in Wasser ausserordentlich leicht löslich ist und bisher nur in Form eines nicht krystallisirenden Syrups erhalten werden konnte. Andere Producte entstehen, wenn man die Ketonsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr erhitzt.

Ein Versuch, die Säure durch trockne Destillation ihres Calciumsalzes mit Aetzbaryt in das Ketopentamethylen zu verwandeln, gab kein brauchbares Resultat. Dagegen geht die freie Säure bei der Destillation im Vacuum zum Theil in eine neue Säure über, deren Untersuchung noch aussteht.

Ein Anhydrid konnte aus der Säure bisher nicht gewonnen werden.

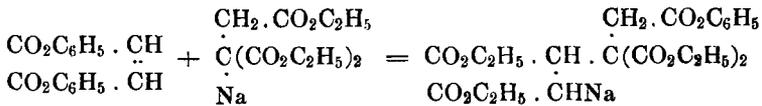
Was endlich die dritte Säure betrifft, welche bei der Condensation von Natriummalonester und Akonitester entsteht, so schmilzt

¹⁾ Vergl. J. Wislicenus, Ueber die räumliche Anwendung der Atome S. 69.

dieselbe unter stürmischer Gasentwicklung scharf bei 185° und geht dabei glatt in die oben erwähnte Butantetracarbonsäure über. Die nahe liegende Vermuthung, dass diese Säure die entsprechende Butanpentacarbonsäure sei, wurde durch mehrfache, gut unter einander übereinstimmende Analysen nicht bestätigt, auch zeigten besondere Versuche, dass das beim Schmelzen der Säure entweichende Gas nicht aus Kohlensäure, sondern anscheinend lediglich aus Wasserdampf bestand. Die bisher über diese Säure gesammelten experimentellen Daten gestatten noch nicht, mit einiger Sicherheit eine bestimmte Constitutionsformel für sie aufzustellen; die Beschreibung dieser Verbindung und ihres chemischen Verhaltens soll daher erst später nach eingehenderer Untersuchung erfolgen¹⁾.

Das Mengenverhältniss, in dem die drei genannten Säuren auftreten, wechselt je nach der Ausführung der Versuche, doch pflegt die Ketonensäure das Hauptproduct zu bilden; auch von der Säure (185°) gewinnt man oft grosse Quantitäten, während das normale Reactionsproduct, die Butantetracarbonsäure, stets nur in untergeordneter Menge erhalten wird. Nicht ohne Einfluss scheint es zu sein, ob der Natriummalonsäureester und der Akonitester in der Hitze oder unter Abkühlung mit einander gemischt werden, doch müssen diese Verhältnisse noch genauer untersucht werden, da auch andere Einflüsse eine Rolle zu spielen scheinen.

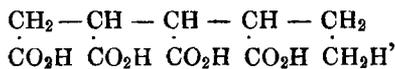
Angesichts des verwickelten Verlaufs der Reaction erschien es wünschenswerth, die Butantetracarbonsäure auf eine andere Art darzustellen, und zwar sollte hierzu die Einwirkung von Natriumäthylen-tricarbonsäureester auf Fumarsäureester dienen:



u. s. w.

Indessen gestaltete sich diese Umsetzung keineswegs einfacher, vielmehr entstand gleichfalls ein complicirtes Säuregemisch, aus dem sich die nämlichen drei Säuren isoliren liessen, die bei der erst besprochenen Reaction entstanden waren.

Noch schwieriger scheint nach vorläufigen Versuchen die Gewinnung einer Pentacarbonsäure auf dem analogen Wege zu gelingen. Um die normale Pentanpentacarbonsäure,



darzustellen, wurden mehrfach äquivalente Mengen von Natrium-

¹⁾ Nach einer gefälligen brieflichen Mittheilung scheint Herr Professor Bischoff diese Substanz gleichfalls unter Händen gehabt zu haben.

äthyltricarbonsäureester und Akonitsäureester theils in der Wärme, theils bei gewöhnlicher Temperatur in Wechselwirkung mit einander gebracht. An Stelle der erwarteten Säure wurde jedoch regelmässig Bernsteinsäure in reichlicher Menge erhalten, so dass allem Anschein nach überhaupt keine Condensation stattgefunden hatte. Auch diese Versuche sollen unter veränderten Bedingungen fortgesetzt werden.

Experimenteller Theil.

Condensation von Natriummalonsäureester mit Akonitsäureester.

Im Folgenden soll ausschließlich dasjenige Verfahren beschrieben werden, welches die beste Ausbeute an Ketonsäure vom Schmp. 189° liefert.

Eine Auflösung von einem Atom Natrium in der 12—15fachen Menge absoluten Alkohols wird mit etwas mehr als einem Molekül Malonsäureester versetzt und 20 Minuten auf dem Wasserbade digerirt. Hierauf fügt man unter starkem Umschütteln ein Molekül Akonitester, der auf etwa 100° vorgewärmt ist, hinzu. Der Alkohol geräth in lebhaftes Sieden, und das Gemisch färbt sich sofort braunroth. Zur Vervollständigung der Reaction erwärmt man noch 2—3 Stunden auf dem Wasserbade. Darauf wird der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt und die rückständige, dickflüssige Masse in viel Wasser gegossen. Es scheidet sich ein schweres, gelbrothes Oel aus, dessen Menge beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure noch zunimmt. Da dieses Oel sich bei der Destillation auch unter sehr vermindertem Druck zersetzt, wird es direct ohne weitere Reinigung verseift. Man kocht zu diesem Zweck das Oel mit dem 1½fachen Volumen mässig verdünnter Salzsäure (gleiche Volumina reine concentrirte Salzsäure und Wasser) in einem Kolben mit Bischoff'schem Steigrohre. Selbst bei Verarbeitung grösserer Mengen, beispielsweise etwa 400 g, ist in der Regel die Oelschicht schon nach 2—3 Stunden vollständig verschwunden, doch empfiehlt es sich, das Kochen noch einige Stunden fortzusetzen, da alsdann die spätere Krystallisation besser zu verlaufen pflegt. Ist die Flüssigkeit nach vollendeter Verseifung erheblich dunkel gefärbt, so ist es gut, sie noch längere Zeit mit Thierkohle zu kochen. Lässt man die Flüssigkeit darauf in einer flachen Schale erkalten, so beginnt bald eine reichliche Abscheidung von derben, glänzenden Krystallen, die sich nach etwa 12stündigem Stehen nur noch langsam vermehren. Man filtrirt alsdann, dampft das Filtrat etwa auf die Hälfte ein und erhält aus ihm eine zweite Portion von Krystallen, deren Abscheidung jedoch längere Zeit in Anspruch nimmt. Man kann auf diese Weise je nach den Umständen noch zwei bis drei Krystallfractionen gewinnen, doch vollzieht sich die Krystallisation

immer schwieriger, und schliesslich bleibt ein dicker Syrup zurück, der selbst bei langem Stehen in der Winterkälte keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Die Gesamtausbeute an Rohsäure ist in der Regel recht befriedigend.

Um aus dem erhaltenen Säuregemisch die einzelnen Verbindungen zu isoliren, behandelt man zweckmässig zunächst die erste Krystallausscheidung für sich. Dieselbe besteht zum grössten Theil aus Säure (189°), der wechselnde Mengen der beiden Säuren (244°) und (185°) beigemischt sind. Ist in dem Gemisch ziemlich viel Säure (244°) vorhanden, was man einigermaassen an dem Schmelzpunkt der Rohsäure erkennen kann, so löst man die Rohsäure in so viel heissem Wasser auf, dass beim Erkalten keine Krystallisation erfolgt, und lässt die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure eindunsten. Es scheiden sich dann zunächst derbe, körnige Krystalle ab, die wesentlich aus der hochschmelzenden Säure bestehen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser lässt sich die Säure reinigen und schmilzt schliesslich constant bei 244° .

Nach Entfernung dieser Säure dampft man das Filtrat auf etwa das halbe Volumen ein; beim Erkalten findet eine reichliche Ausscheidung der Ketonsäure statt. Durch wiederholtes Auflösen in heissem Wasser lässt sich die Hauptmenge der Säure leicht auf den richtigen Schmelzpunkt 189° bringen. Man erkennt ihre Reinheit ausserdem daran, dass beim Schmelzen sich keine Spur einer Gasentwicklung bemerkbar macht.

Die jetzt übrig bleibende Lauge, die neben der Säure (189°) hauptsächlich Säure (185°) enthält, vereinigt man mit den später erhaltenen Krystallisationen des Verseifungsproductes und gewinnt aus ihnen zunächst noch etwas von der Ketonsäure. Sobald die abgetrennten Krystalle beim Schmelzen lebhaft Gasentwicklung zeigen, die sich durch weiteres Umkrystallisiren nicht beseitigen lässt, hat man im Wesentlichen die Säure (185°) vor sich. Man löst diese Krystalle wieder in ihrer Mutterlauge auf und dampft diese sehr stark ein. Lässt man alsdann langsam ohne Umrühren erkalten, so erhält man einen dicken Brei feiner, seideglänzender Nadeln der Säure (185°), der mit derben Krystallen der Säure (189°) durchsetzt ist. Verrührt man jetzt dieses Gemisch nach dem Absaugen mit einer unzureichenden Menge kalten Wassers, so lösen sich die feinen Nadeln auf, während die derben Krystalle ungelöst zurückbleiben. Das Filtrat wird stark eingedampft und derselbe Process wiederholt, bis man schliesslich eine Krystallisation erhält, die völlig frei von derben Krystallen ist und scharf bei 185° unter lebhafter Gasentwicklung schmilzt.

Butantetracarbonsäure (244⁰).

Die Butantetracarbonsäure krystallisirt aus heissem Wasser in rosettförmig verwachsenen, sechsseitigen, manchmal ovalen Blättchen; bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels scheidet sie sich in derben, durchsichtigen Krystallen aus.

Sie ist leicht löslich in Wasser, noch leicht in Alkohol, sehr wenig dagegen in Aether und Chloroform, so gut wie unlöslich in Benzol und Ligroin.

Kurz vor ihrem Schmelzpunkt sintert sie etwas zusammen, höher erhitzt zersetzt sie sich unter starker Bräunung.

Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus den folgenden Analysen: Analysen: Ber. für $C_8H_{10}O_8$ Proc.: C 41.03, H 4.27; gef. Proc.: C 41.54, 40.75, H 4.39, 4.37.

Das Moleculargewicht der Säure wurde nach der Raoult'schen Methode bestimmt.

Ber. für $C_8H_{10}O_8$ Mol.-Gew. 234; gef. Mol.-Gew. 230.

Eine Titrirung bestätigte den vierbasischen Charakter der Säure. 0.1605 g Substanz brauchten zur Sättigung 27.7 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Natronlauge statt berechnet 27.43 ccm¹⁾.

P. Walden²⁾ fand für das elektrische Leitvermögen der Säure den Werth $K = 0.040$.

Das Silbersalz der Säure wird aus einer neutralen Lösung ihres Ammoniumsalzes durch Silbernitrat in der Hitze als weisser, amorpher Niederschlag gefällt. Gegen das Licht ist das Salz beständig, bräunt sich aber bei 100⁰.

Das Kupfersalz wird in analoger Weise als bläulich-grüner, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag erhalten.

Das Bleisalz stellt ein amorphes, grauweisses Pulver dar. Es scheidet sich auch auf Zusatz von essigsäurem Blei zu einer Lösung der freien Säure ab.

Chlorbaryum bringt in der Lösung des Ammoniumsalzes der Säure eine schwer lösliche, weisse Fällung hervor.

Von Kaliumpermanganat in Sodalösung wird die Säure nicht angegriffen.

Anhydrid der Butantetracarbonsäure.

1 g Säure wurde mit 5—6 g Acetylchlorid im Rohr auf 100⁰ erhitzt. Das Rohr wurde von Zeit zu Zeit geöffnet, um das Reactionsproduct untersuchen zu können. Die Anhydridbildung ging sehr langsam vor sich und war erst nach 3 Tagen annähernd vollendet. Nach dieser Zeit hatten sich schön ausgebildete, durchsichtige Krystalle im Rohr abgesetzt, die abfiltrirt und mit etwas Sodalösung gewaschen wurden.

¹⁾ Vergl. Walden, a. a. O.

²⁾ Vergl. Walden, a. a. O.

Das Anhydrid ist nahezu unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin, sehr schwer löslich in siedendem Chloroform, wenig in absolutem Alkohol, ziemlich leicht dagegen in Aceton. Durch Auflösen in Aceton und Fällen mit Ligroin wurde der Körper in glänzenden Blättchen erhalten, die bei 172° — 173° schmolzen.

Von kalter Natronlauge wird der Körper nur langsam angegriffen; beim Erhitzen erhält man eine Lösung, aus der auf Zusatz von Salzsäure die Säure (244°) ausfällt.

Analyse: Ber. für $C_8H_6O_8$ Proc.: C 48.49, H 3.03; gef. Proc.: C 48.76, H 4.00.

Wenn auch die Wasserstoffbestimmung etwas zu hoch ausgefallen ist — leider fehlte es an Material zur Wiederholung der Bestimmung — so lassen doch die Eigenschaften des Körpers sowie die Kohlenstoffbestimmung keinen Zweifel darüber, dass die Substanz das zweifache Anhydrid der Butantetracarbonsäure ist.

Ketopentamethylendicarbonensäure (189°).

Die bei 189° schmelzende Säure ist durch ihre grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Man erhält sie aus heissem Wasser in glänzenden, derben, allseitig wohl ausgebildeten Krystallen, die häufig deutlich oktaëdrischen Habitus zeigen. Sie ist mässig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, Aceton und Alkohol, wenig löslich in siedendem Aether, unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin.

Ihre empirische Zusammensetzung entspricht der Formel $C_7H_8O_5$, wie folgende Analysen von Proben verschiedener Darstellungen zeigen:

Analysen: Ber. für $C_7H_8O_5$ Proc.: C 48.84, H 4.65; gef. Proc. C 48.62, 48.71, 48.72, 48.95, H 4.70, 4.76, 4.80, 4.67.

Ein mit den Ergebnissen der Analyse im Einklang stehendes Resultat lieferte die Bestimmung des Moleculargewichtes der Säure nach der Raoult'schen Methode.

Ber. für $C_7H_8O_5$ Mol.-Gew. 172; gef. Mol.-Gew. 166, 167.

Die Dissociations-Constante der Säure hat nach Walden (a. a. O.) den Werth $K = 0.08$.

Der zweibasische Charakter der Säure wurde durch eine Titrirung festgestellt.

0.1658 g Säure verbrauchten 19.65 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Natronlauge statt berechnet 19.28 ccm.

Silbersalz. Auch die Analyse des Silbersalzes bewies, dass die Säure zweibasisch ist.

Analyse: Ber. für $C_7H_6O_5Ag_2$ Proc.: Ag 55.97; gef. Proc.: Ag 55.85, 55.98, 55.78.

Das Salz wurde in der üblichen Weise als schwerer, weisser Niederschlag erhalten. Es färbt sich am Lichte dunkel und verliert bei 100° nicht an Gewicht.

In der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes der Säure rufen Salzlösungen folgende Niederschläge hervor:

Bleiacetat giebt in der Kälte zunächst keinen, beim Erhitzen aber sofort einen dichten, weissen Niederschlag. Dasselbe findet statt beim Kochen der wässrigen Lösung der freien Säure mit Bleiacetat.

Quecksilberchlorid liefert sofort in der Kälte einen weissen Niederschlag.

Kupferacetat giebt erst beim Erhitzen eine grünlichblaue Fällung.

Chlorbaryum erzeugt in der Kälte bei langem Stehen, in der Hitze sofort einen weissen Niederschlag.

Chlorcalcium scheidet in der Hitze sofort ein hübsch krystallinisches Salz aus.

Eisenchlorid bewirkt in der Kälte sofort einen gelatinösen Niederschlag.

Von Permanganat in Sodalösung wird die Säure rasch angegriffen, jedoch nicht augenblicklich; je nach der Concentration vergehen einige Secunden oder $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Minute, ehe die Entfärbung eintritt.

Versuche, ein Anhydrid der Säure zu gewinnen.

Durch Einwirkung von Acetylchlorid die Säure in ihr Anhydrid zu verwandeln, gelang nicht. Erhitzt man die Säure mehrere Stunden mit Acetylchlorid auf 100° , so bleibt sie unangegriffen; ebenso wenig findet bei 115° — 120° eine bemerkbare Einwirkung statt. Steigert man aber die Temperatur, so tritt zunehmende Verkohlung ein, die bereits bei etwa 150° vollständig ist.

Uebrigens verkohlt die Säure auch beim Erhitzen mit wässriger Salzsäure im Rohr schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, so dass eine Umlagerung der Verbindung in eine isomere auf diesem Wege nicht zu erzielen ist.

Erhitzt man die Säure unter gewöhnlichem Druck über ihren Schmelzpunkt, so tritt völlige Zersetzung ein. Anders verhält sich die Substanz bei der Vacuumdestillation. Bei einem Druck von 30—40 mm siedet dieselbe bei 230° — 260° ; es geht zunächst in die Vorlage eine ziemliche Menge Wasser über, darauf folgt ein öliges Destillat, welches bereits im Abflussrohr krystallinisch erstarrt, zum Schluss tritt starke Verkohlung ein; es empfiehlt sich daher, nur kleine Portionen der Säure auf einmal möglichst rasch zu destilliren.

Das Destillat schmilzt gewöhnlich unscharf zwischen 150° — 160° . Durch häufiges Umkrystallisiren aus Wasser oder Essigester kann man aus diesem Product nicht unbeträchtliche Mengen unveränderter Säure zurückgewinnen. In den Laugen findet sich eine neue Substanz, die in feinen Nadelchen vom Schmelzpunkt 140° krystallisirt. Diese lösen sich in Soda unter Kohlensäureentwicklung auf, stellen also

nicht das gesuchte Anhydrid der ursprünglichen Säure, sondern eine neue Säure dar. Die Nadeln sind leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigester, unlöslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Die Untersuchung dieser Verbindung, von der sich nur schwierig grössere Mengen im Zustande völliger Reinheit gewinnen lassen. ist noch nicht so weit fortgeschritten, um über ihre Constitution mit einiger Sicherheit urtheilen zu können.

Dimethylester der Säure (189°).

Um die Säure (189°) in ihre Ester überzuführen, wurde sie in einem Ueberschuss des betreffenden Alkohols aufgelöst, darauf bis zur Sättigung bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäuregas in die Flüssigkeit geleitet, und zum Schluss das Gemisch längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der Reaction wurde der überschüssige Alkohol zum grössten Theil abgedunstet, und der Ester durch Zusatz von Wasser abgeschieden. Die so gewonnenen Ester stellen schwere, wenig gefärbte Oele dar, die in Wasser nicht unerheblich löslich sind. Der Diäthylester bleibt bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, der Dimethylester erstarrt dagegen allmählich zu einer strahligen Krystallmasse.

Aus siedendem Ligroin, in dem er schwer löslich ist, erhält man den Dimethylester völlig rein in Form von flachen, weissen, federförmig verwachsenen Nadeln, die constant bei 63°—64° schmelzen. Eine wässrige Lösung der Krystalle reagirt neutral; auf Zusatz von concentrirter Sodalösung scheidet sich aus ihr der Ester in flachen, glänzenden Blättchen wieder aus.

Der Dimethylester wurde analysirt.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}O_5$ Proc.: C 54.00, N 6.00; gef. Proc.: C 53.75, N 6.00.

Oxim des Diäthylesters der Säure (189°).

Um den Diäthylester der Ketonsäure in sein Oxim zu verwandeln, wendet man das Hydroxylamin zweckmässig in Form einer alkoholischen Lösung der freien Base an. Aequimoleculare Mengen von Hydroxylamin und Diäthylester, in Alkohol gelöst, wurden kurze Zeit auf dem Wasserbade digerirt, und darauf der Alkohol in einer Schale bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Es hinterblieb ein bräunliches Oel, welches rasch fast vollständig zu büschelförmig vereinigten Nadeln erstarrte. Geringe anhaftende Oelmengen wurden durch Aufstreichen auf Thon beseitigt, die rückständige Krystallmasse aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Am besten gelang die Krystallisation, wenn die Substanz in lauwarmem, etwa 60—70procentigem Alkohol gelöst, und die Flüssigkeit in Vacuum über Schwefelsäure gestellt wurde.

Nach dreimaliger Wiederholung der Operation schmolz der Körper constant bei 74°.

Dass das Oxim des Diäthylesters der Ketonsäure vorlag, zeigte eine Stickstoffbestimmung.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{17}NO_5$ Proc.: N 5.76; gef. Proc.: N 6.06.

Das Oxim krystallisirt in concentrisch gruppirten, seideglänzenden Nadelchen. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem; in Ligroin und Schwefelkohlenstoff ist es sehr schwer löslich, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Als Oxim eines Esters löst es sich nicht in kalter Soda, wohl aber in Natronlauge.

Hydrazon des Diäthylesters der Säure (1890).

Zum weiteren Beweis der Ketonnatur der Säure (1890) wurde das Hydrazon ihres Diäthylesters dargestellt. Dasselbe bildet sich sehr leicht, wenn man äquimoleculare Mengen von Ester und freiem Phenylhydrazin in concentrirter alkoholischer Lösung wenige Augenblicke auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen erstarrt das Ganze zu einem dicken Brei gelber Nadeln, die mit kaltem Alkohol gewaschen und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht rein gewonnen werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 105°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{22}N_2O_4$ Proc.: N 8.81; gef. Proc.: N 9.14.

Frisch dargestellt besitzen die Krystallnadeln des Hydrazons eine rein gelbe Farbe, aber schon nach wenigen Stunden beginnen sie zu dunkeln und klebrig zu werden, und nach etwa 2—3 Tagen sind sie in eine braune Schmiere verwandelt. Merkwürdigerweise geht diese Zersetzung anscheinend schneller vor sich, wenn der Körper über Schwefelsäure aufbewahrt wird, als wenn er unbedeckt an freier Luft steht.

Oxydation der Säure (1890).

Das Verhalten der Ketonsäure gegen oxydirende Agentien wurde bis jetzt nur flüchtig untersucht.

Um die Wirkungsweise des Kaliumpermanganats zu prüfen, liess man zu einer Lösung der Säure in überschüssiger Soda bei gewöhnlicher Temperatur langsam eine 2procentige Lösung von Permanganat tropfen. Nachdem die $1\frac{1}{2}$ fache Gewichtsmenge der angewandten Säure an Permanganat verbraucht war, schien die Oxydation beendet zu sein. Die vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit wurde etwas eingedampft, mit Salpetersäure genau neutralisirt und darauf mit essigsauerm Blei gefällt. Der dicke, gelblichweisse Niederschlag wurde abfiltrirt, gewaschen, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelblei schied nach starker Concentration beim Erkalten schöne, weisse Krystalle in grosser Menge ab. Aus Wasser einmal umkrystallisirt, zeigten sie alle Eigenschaften der Oxalsäure. Eine genau stimmende Analyse des Kalksalzes der Säure bestätigte das Vorliegen von Oxalsäure.

Besonders leicht wird die Ketopentamethylendicarbonsäure von Salpetersäure angegriffen. Erwärmt man die Säure gelinde mit mässig verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1.2), so findet plötzlich eine stürmische Entwicklung von Stickoxyden statt. Auch in der Kälte wird die Säure, nur langsamer, in gleicher Weise durch Salpetersäure zersetzt. Unter den Producten der Oxydation konnte auch in diesem Falle Oxalsäure in beträchtlicher Menge nachgewiesen werden, daneben entsteht eine andere Säure, die noch nicht untersucht worden ist.

Auch die Untersuchung der Reductionsproducte der Keton-säure, welche durch Einwirkung von Natriumamalgam oder Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhalten werden, steht noch aus.

Versuche zur Condensation von Natriumäthylen-tricarbon-säureester mit Akonitsäureester.

Anhangsweise mögen noch einige Worte Platz finden über vorläufige Versuche, durch Einwirkung von Natriumäthylen-tricarbon-säureester auf Akonitsäureester und Verseifung des Reactionsproductes zu einer Pentanpentacarbon-säure zu gelangen. Die Ausführung der Condensation und der Verseifung geschah in genau der gleichen Weise, wie es oben für die Darstellung der Butantetracarbon-säure angegeben ist. Bemerkte sei dabei, dass es keinen Unterschied machte, ob bei der Condensation die Componenten unter Abkühlung oder heiss zusammengebracht wurden.

Nach Beendigung der Verseifung schieden sich aus der erkalteten salzsauren Flüssigkeit regelmässig grosse Mengen langer, sehr feiner, büschelförmig verwachsener Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 180° — 183° schmelzen.

Das normale Product der Reaction würde Pentanpentacarbon-säure sein, die analytischen Daten stimmten jedoch besser für Bernsteinsäure.

Analyse: Ber. für $C_4H_6O_4$ Proc.: C 40.67, H 5.09; ber. für $C_{10}H_{12}O_{10}$ Proc.: C 41.10, H 4.11; gef. Proc.: C 40.71, 40.88, 40.50, H 5.57, 5.20, 5.24.

Noch deutlicher zeigte eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode, dass die vorliegende Säure nicht die erwartete Pentacarbon-säure war.

Ber. für $C_4H_6O_4$ Mol.-Gew. 118; ber. für $C_{10}H_{12}O_{10}$ Mol.-Gew. 292; gef. Mol.-Gew. 101.

Zur weiteren Identificirung wurden mehrere Salze der Säure dargestellt und mit den entsprechenden Salzen aus reiner Bernsteinsäure verglichen. Es ergab sich nirgends ein Unterschied und sämmtliche Analysen lieferten die für bernsteinsäure Salze geforderten Zahlen:

Silbersalz:	Ber. 65.00 pCt.,	gef. 64.73 pCt.	Ag.
Bleisalz:	» 64.01 »	» 63.95, 63.86 pCt.	Pb.
Zinksalz:	» 35.88 »	» 36.08, 35.91 »	Zn.

Endlich wurde noch die Löslichkeit von reiner Bernsteinsäure und der fraglichen Säure bestimmt, und gleichfalls vollkommene Uebereinstimmung gefunden.

100 Theile Wasser von 17° lösten 6.21 Theile Bernsteinsäure,
100 » » » 170.5 » 6.51 » »Pentacarbonsäure«.

Es hätte somit kein Zweifel an der Identität beider Säuren bestehen können, wenn nicht der Krystallhabitus der fraglichen Säure von dem der Bernsteinsäure durchaus verschieden gewesen wäre. Denn während bekanntlich Bernsteinsäure in derben Prismen krystallisirt, schied sich jene Säure sowohl aus heissen Lösungen wie auch aus langsam verdunstenden stets in kugelförmigen Aggregaten dünner, zum Theil haarfeiner Nadeln aus, und weder häufiges Umkrystallisiren, noch Zusatz von Bernsteinsäure bewirkte eine Aenderung der Krystallisation.

Es blieb mithin nur noch die Annahme übrig, dass eine geringe Beimengung einer fremden Säure, die durch Umkrystallisiren nicht wegzuschaffen war, die Krystallform der Bernsteinsäure in dieser eigenthümlichen Weise veränderte. Hr. Prof. O. Lehmann¹⁾ hatte die Güte, hierüber Versuche anzustellen, wofür ich ihm zu bestem Danke verpflichtet bin. Dieselben ergaben die Richtigkeit jener Vermuthung, und zwar ist es wahrscheinlich eine Beimengung von Akonitsäure, welche die Aenderung der Krystallform veranlasst; wenigstens krystallisirt Bernsteinsäure, der man geringe Mengen Akonitsäure zugesetzt hat, in ganz ähnlicher Weise.

Das Auftreten der Bernsteinsäure ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass unter den eingehaltenen Bedingungen überhaupt keine Condensation zwischen dem Akonitester und dem Aethenyltricarbonsäureester stattfindet; letzterer liefert dann bei der Verseifung die Bernsteinsäure. Ob die gewünschte Condensation sich unter anderen Bedingungen erzielen lässt, sollen weitere Versuche lehren.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

74. Otto Fischer und Otto Heiler: Ueber Oxydationsproducte der Orthodiamine.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 16. Februar.)

O. Fischer und E. Hepp²⁾ haben den sicheren Nachweis gebracht, dass das von P. Griess entdeckte rothe Oxydationsproduct von *o*-Phenylendiamin mit Eisenchlorid das salzsaure Salz eines Dia-

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 543.

²⁾ Diese Berichte 22, 355 u. 23, 841.