

226. Ettore Molinari: Umwandlung von Pyrocinchonsäureanhydrid in die fumaroïde Form der Pyrocinchonsäure.

(Resultate einer im Jahre 1894 im organischen chemischen Laboratorium der K. höheren Ackerbauschule zu Mailand ausgeführten Untersuchung.)

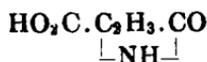
(Eingegangen am 1. Mai.)

Es ist bekannt, dass viele Versuche gemacht worden sind, um zur fumaroïden Form der Pyrocinchonsäure zu gelangen, und ebenso dass alle dahin abzielende Versuche bis vor wenigen Monaten negative Resultate geliefert haben ¹⁾).

C. A. Bischoff erklärt diesen Misserfolg aus der stereometrischen Configuration des Pyrocinchonsäureanhydrids und kommt zum Schlusse, dass die fumaroïde Form der Pyrocinchonsäure überhaupt nicht existenzfähig ist ²⁾).

Bei der theoretischen Wichtigkeit der Sache habe ich es für geeignet gehalten, die Darstellung jener Substanz auf anderem Wege auf Grund folgender Betrachtungen zu versuchen.

P. Gríess ³⁾ hat bekanntlich vor Jahren verschiedene Aminosäuren der Fettsäure- und der aromatischen Reihe bei Gegenwart von Kalihydrat der Einwirkung überschüssigen Jodmethyls unterworfen und ist so zu einer einfachen Darstellung der Betaine gelangt. Als er aber das Asparagin in derselben Weise behandelte, erhielt er anstatt des erwarteten Betains eine Säure der Formel $C_4H_7NO_3$, der er die Constitution



zuschrieb.

Diese anscheinend widersprechenden Resultate haben Körner und Menozzi ⁴⁾ durch die Annahme zu erklären versucht, dass das Asparagin sich wie eine β -substituirte Säure verhalte, da es die Aminogruppe in β -Stellung zur Carboxylgruppe enthält. Sie haben dann die Asparaginsäure, in welcher die Amidogruppe die α -Stellung zu einer Carboxylgruppe und die β -Stellung zur anderen einnimmt, derselben Behandlung mit Jodmethyl unterworfen und haben daraus Fumarsäure, neben Tetramethylammoniumjodür, erhalten. Sie haben ferner bewiesen, dass die von Gries aus Asparagin gewonnene Säure $C_4H_7NO_3$ sich nach einer völlig analogen Reaction bildet und nichts

¹⁾ C. A. Bischoff u. E. Voit, diese Berichte 23, 644; 24, 1087, 2020. — R. Otto u. H. Beckurts, diese Berichte 18, 836. — Fittig u. Kettner, Ann. d. Chem. 304, 166.

²⁾ Diese Berichte 23, 620.

³⁾ Diese Berichte 5, 1036; 6, 583; 7, 39; 8, 1406; 12, 2116.

⁴⁾ Gazz. chim. 11, 258; diese Berichte 14, R. 2239.

anderes, als das partielle Fumarsäureamid (Fumaraminsäure nach früher üblicher Bezeichnung), ist ¹⁾. Michael und Wing haben dann einige Jahre später dieses Resultat bestätigt ²⁾. Körner und Menozzi haben mehrere andere Aminosäuren sowohl der Fett- als der aromatischen Reihe in gleicher Weise behandelt und fanden immer, ihren Voraussetzungen entsprechend, dass die Reaction ganz allgemein ist und bei Anwendung von α -Aminosäuren zu relativ beständigen Betaïnen führt, während aus β -Aminosäuren direct die Spaltungsproducte der unbeständigen Betaïne in Form von stickstofffreien ungesättigten Säuren erhalten wurden, die aus den Betaïnen selbst erst bei höherer Temperatur entstehen.

In dieser Weise ist es möglich gewesen, aus Tyrosin die Methyl-*p*-Cumarsäure ³⁾, aus Leucin die Dehydroisobutyleessigsäure ⁴⁾, aus α - und β -Alanin die Acrylsäure, aus Normal- α -aminobuttersäure die α -Crotonsäure, sowie aus Normal- α -aminovaleriansäure die Propylidenessigsäure zu bekommen.

Einige Jahre später haben dieselben Forscher eine andere allgemeine Reaction kennen gelehrt, die sich als eine Umkehrung der oben beschriebenen erweist. Es ist ihnen mittels derselben gelungen, ungesättigte Säuren durch Addition von Ammoniak an deren Ester in die Aminosäuren der entsprechenden gesättigten Säuren überzuführen. Sie erhielten so Asparaginsäure aus den Estern der Fumar- und Maleïn-Säure ⁵⁾; V. Wender stellte β -Alanin aus Acrylsäureester dar ⁶⁾; G. Sani bekam die β -Aminobuttersäure aus der gewöhnlichen, festen Crotonsäure ⁷⁾ und Körner und Menozzi ⁸⁾ haben auch eine Homoasparaginsäure und ein Homoasparagin aus den Estern der Brenzcitronensäuren dargestellt.

Die Reaction verläuft in analoger Weise in allen untersuchten Fällen, auch wenn das Ammoniak durch Methylamin, Dimethylamin und Benzylamin ersetzt wird.

Von den zwei möglichen, stereoisomeren, ungesättigten Säuren nun, die sich aus den gesättigten Aminosäuren theoretisch bilden könnten, entsteht durch jene Reaction immer die fumaroïde Form. Da nun aber die gesättigte Aminosäure aus beiden ungesättigten stereoisomeren Säuren entsteht, so haben wir eine allgemeine Me-

1) R. Accademia d. Lincei, 18. Febbraio 1894.

2) American Chem. Journ. 6, 420.

3) Gazz. chim. 11, 549; diese Berichte 15, R. 529.

4) Gazz. chim. 13, 350; diese Berichte 16, R. 2670.

5) Menozzi u. Pantoli, Gazz. chim. 23 b, 209; diese Berichte 26, R. 937.

6) Gazz. chim. 17, 226; diese Berichte 21, R. 86.

7) Gazz. chim. 19, 437; diese Berichte 22, R. 736.

8) Rendiconti R. Istituto Lomb. 14. Luglio 1892.

thode, um irgend eine ungesättigte Säure von der malenoïden Form in die fumaroïde überzuführen.

An der Hand dieser Betrachtungen schien es mir wichtig, das Pyrocinchonsäureanhydrid diesen Reactionen zu unterwerfen. Wie es Körner und Menozzi gelungen war, die Maleïnsäure durch die Asparaginsäure hindurch quantitativ in Fumarsäure zu verwandeln, musste es auch gelingen, das Pyrocinchonsäureanhydrid (Dimethylmaleïnsäureanhydrid) in ein Homologes der Asparaginsäure überzuführen, das bei der erschöpfenden Methylierung die stereoisomere, fumaroïde Form der Pyrocinchonsäure (Dimethylfumarsäure) liefern musste, wenn dieselbe existenzfähig war.

Ich habe diese Arbeit bereits im Jahre 1894 im organisch-chemischen Laboratorium der kgl. landwirthschaftlichen Hochschule zu Mailand begonnen, musste dieselbe indessen 1895 wegen meiner Uebersiedelung nach Rocchette unterbrechen, behalte mir aber vor, diese Arbeit im chemischen Laboratorium des Lanificio Rossi in Rocchette (Schio) weiter fortzuführen. Die schon damals erhaltenen Resultate sind dadurch interessant, als dieselben jene Voraussetzungen vollauf bestätigt haben, indem sie mir in der That die gesuchte, nach Bischoff nicht existenzfähige Dimethylfumarsäure geliefert haben. Ich will übrigens bei dieser Gelegenheit hervorheben, dass ich schon auf Grund meiner motochemischen Betrachtungen¹⁾ die Ansicht von Bischoff beanstanden konnte, indem dieselben mit Sicherheit die Existenz der gesuchten Säure voraussehen lassen.

Das für diese Versuche nöthige Pyrocinchonsäureanhydrid (Dimethylmaleïnsäureanhydrid) wurde nach der von A. Michael²⁾ angegebenen Methode durch Umwandlung des Methylacetessigesters in das Nitril, Verseifung des Letzteren mittels Salzsäure und Destillation der erhaltenen Dimethyläpfelsäure im Vacuum dargestellt. Die höchste erhaltene Ausbeute betrug ungefähr 100 g pro kg Methylacetessigester. Das Anhydrid krystallisirt in den bekannten Tafeln, ist schneeweiss und schmilzt bei 96°.

Behufs Aufklärung der Constitution einiger, weiter unten beschriebener Abkömmlinge des Anhydrids erschien es nothwendig, das wahre Molekulargewicht des Anhydrids direct festzustellen; es wurde dazu die kryoskopische Methode, unter Anwendung von Essigsäure als Lösungsmittel, gewählt:

¹⁾ E. Molinari, Gazz. chim. 23, 647; diese Berichte 26, Ref. 797; Journ. für prakt. Chem. 48, 113.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 46, 298.

Lösungsmittel	22.2050 g.		
Substanz: I.	0.1249 g.	Depression 0.30°.	Molekulargewicht = 137.
» II.	0.4080 ».	» 0.54°.	» = 182.
» III.	1.0034 ».	» 1.29°.	» = 136.

Das für die Formel $C_8H_8O_3$ berechnete Molekulargewicht beträgt 126, die Versuche ergaben im Mittel 135, sodass jede andere polymere Formel ausgeschlossen ist.

Darstellung der Pyrocinchonsäure-Dimethyl- und -Diäthyl-Ester.

Das durch Auflösen des Pyrocinchonsäureanhydrids mit der berechneten Menge kaustischer Soda und Fällen mit Silbersalpeter erhaltene pyrocinchonsaure Silber wurde, nach dem Auswaschen und Trocknen, in Aether suspendirt und mit reinem jodfreien Methyljodid (2 Moleküle auf 1 Molekül Salz) während 8 Stunden gelinde erwärmt, unter Anwendung von Rückflusskühlung und Luftabschluss. Die vom Jodsilber befreite Aetherlösung hinterlässt, nach Destillation aus dem Wasserbade, die entsprechenden Ester als farblose Flüssigkeiten, die durch fractionirte Destillation leicht vollkommen rein erhalten werden. Der Dimethylester, $CH_3O.GC.C(CH_3):C(CH_3).CO.OCH_3$, siedet bei 219° (nicht corrig.), ist stark lichtbrechend und besitzt das spec. Gewicht 1.1256 bei 0° (Wasser von 0° als Einheit). Er ist in Wasser unlöslich, in Aether, Methyl- und Aethyl-Alkohol sehr leicht löslich.

Der Diäthylester, dessen Bildung viel rascher erfolgt, siedet bei 237° und gleicht in allen Eigenschaften völlig dem Methylester.

Beide Ester sind übrigens schon von W. Roser¹⁾ und von Otto und Beckurts²⁾ erhalten, jedoch nur unvollständig beschrieben.

Behandlung des Pyrocinchonsäureesters mit alkoholischem Ammoniak. 5 g Dimethylester und 18 ccm, bei 0° gesättigtes, methylalkoholisches Ammoniak wurden während 24 Stunden bei 100–106° in zugeschmolzenen Röhren erwärmt. Der Röhreninhalt wurde durch Destillation aus dem Wasserbade vom Ammoniak und Alkohol befreit und mit einer kleinen Menge absoluten Alkohols versetzt. Die so entstehende Krystallmasse, von der Mutterlauge (a) befreit, liefert nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, prismatische, farblose Krystalle, die bei 168° schmelzen, aber schon bei 165° weich werden. Die Krystalle sind in Wasser sehr leicht löslich (1:1) und krystallisiren aus diesem Lösungsmittel in langen, glänzenden Nadeln. In Methyl- und Aethyl-Alkohol sind dieselben weniger löslich, in Aether fast völlig unlöslich.

0.2237 g Sbst.: 37.8 ccm feuchten Stickstoff (14°, 757 mm) = 19.80 pCt. N.
 — 0.2087 g Sbst.: 35 ccm feuchten Stickstoff (12.5°, 761 mm) = 19.88 pCt. N.

¹⁾ Diese Berichte 15, 1319.

²⁾ Diese Berichte 18, 835.

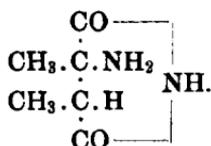
Der Pyrocinchonsäurediäthylester liefert mit äthylalkoholischem moniak, während 40 Stunden bei 105° erhitzt, nach Abdestilliren des überschüssigen Ammoniaks und Alkohols, ein Oel, das, über Schwefelsäure gestellt, bald eine krystallinische Masse ausscheidet, während reichliche Mutterlaugen (b) zurückbleiben. Ueber diese Mutterlauge und über die frühere (a) wird weiter unten berichtet. Die Krystallmasse, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, liefert farblose Krystalle, die bei 168° schmelzen, aber schon bei 165° erweichen.

0.2522 g Sbst.: 43.2 ccm feuchten Stickstoff (13°, 756.3 mm). — 0.2289 g Sbst.: 0.4266 g CO₂, 0.1526 g H₂O.

C₈H₁₀O₂N₂. Ber. C 50.70, H 7.04, N 19.72.

Gef. » 50.82, » 7.40, » 20.13.

Die aus den beiden Estern erhaltenen Krystalle sind sonach identisch und stellen offenbar das Imid der Aminodimethylbernsteinsäure dar, dem folgende Formel zukommt:

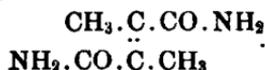


Die ersten Mutterlaugen dieses Imids scheiden bald eine weisse Substanz aus, die sehr leicht in Alkohol löslich ist und aus Wasser in schönen Krystallen, welche bei 215° schmelzen und bei 205° schon weich sind, erhalten wird. Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Resultate:

0.3573 g Sbst.: 63 ccm feuchten Stickstoff (18.5°, 750 mm).

C₈H₁₀N₂O₂. Ber. N 19.72. Gef. N 20.04.

Dieser Zusammensetzung entspricht ganz gut das Pyrocinchonsäurediamid mit folgender fumaröider Constitutionsformel:



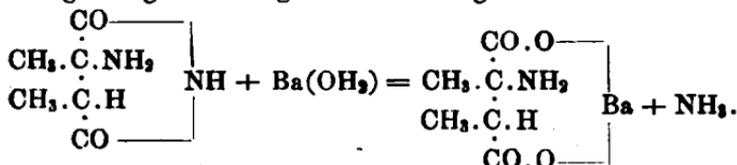
Die stereoisomere malenoide Form dieser Verbindung wird weiter unten beschrieben. Die Mutterlaugen (a) und (b) scheiden nach einigen Tagen eine kleine Menge von Krystallen ab, welche in Alkohol und Aether unlöslich und in Wasser sehr schwer löslich sind; sie schmelzen bei einer höheren Temperatur als 330°. Diese stickstoffhaltige Substanz bildet sich auch in kleiner Menge bei jedesmaligem Umkrystallisiren des reinen Aminodimethylbernsteinsäureimids (Schmp. 168°) aus wässrigem Alkohol; es handelt sich um ein Additionsproduct des Aminoimids mit Wasser, oder wahrscheinlicher einem Verseifungsproduct, mit einem Atom Stickstoff, weil es ebenfalls aus dem ersten, unten beschriebenen Homoasparaginsäureanhydrid entsteht.

Verseifung des Aminodimethylbernsteinsäureimids.

Die Verbindung liefert beim Verseifen mit Barythydrat eine Ammoniakmenge, die der Hälfte des darin enthaltenen Stickstoffs entspricht.

I. 5 g Sbst. entwickelten 0.591 g NH_3 . — II. 5 g Sbst. entwickelten 0.598 g NH_3 . — Theoretisch für 5 g Sbst. 0.598 g NH_3 .

Es ist damit die Constitution des Imids nachgewiesen, und die Verseifung erfolgt nach folgender Gleichung:



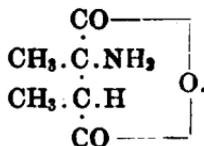
Die das Baryumsalz enthaltende Lösung wurde, durch Zusatz der genau erforderlichen Menge Schwefelsäure von Baryt befreit und nach dem Titiren auf dem Wasserbad, bis zur Syrupconsistenz eingeengt. Nach kurzer Zeit scheidet sich aus diesem Syrup eine weisse Substanz aus, welche, wiederholt aus wenig Wasser umkrystallisirt, bei 164—165° schmilzt (nicht corrig.). Dieselbe ist sehr löslich in Wasser, weniger in Methyl- und Aethyl-Alkohol und unlöslich in Aether. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0.2165 g Sbst.: 18.4 ccm N (12°, 761 mm). — 0.2402 g Sbst.: 21 ccm N (18°, 750.5 mm). — 0.2558 g Sbst.: 0.4770 g CO_2 , 0.1557 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 50.35, H 6.29, N 9.78.

Gef. » 50.85, » 6.76, » 10.10, 9.98.

Die Substanz stellt demnach das Anhydrid der Aminodimethylbernsteinsäure dar und besitzt die Constitution:



Hr. Prof. Artini hat die Güte gehabt, jene Substanz krystallographisch zu studiren, und theilte mir folgende Resultate mit:

Krystalssystem: monoklin, prismatische Klasse.

Axenverhältnisse: $a : b : c = 0,7955 : 1 : 0,5914$. $\beta = 64^\circ 18'$.

Beobachtete Formen:

$\{001\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{110\}$, $\{\bar{1}\bar{1}1\}$, $\{\bar{1}21\}$

Winkel Gemessen

$(110) \cdot (\bar{1}\bar{1}0) = 71^\circ 16'$

$(001) \cdot (\bar{1}\bar{1}1) = 51^\circ 38'$

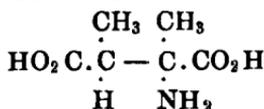
$(\bar{1}01) \cdot (\bar{1}\bar{1}1) = 29^\circ 13'$

$(\bar{1}21) \cdot (\bar{1}01) = 48^\circ 12'$

$(001) \cdot (\bar{1}01) = 44^\circ 40'$

Die Spaltbarkeit ist leicht und vollkommen nach {001}. Die optischen Axen liegen normal zur Symmetrieebene. Die spitze Bisectrix tritt mit starker Neigung auf {001} aus.

Beim wiederholten Sieden dieses Anhydrids mit Wasser, bildet sich jedes Mal eine kleine Menge einer weissen, stickstoffhaltigen, krystallinischen Substanz, welche bei 330° noch nicht schmilzt. Sie ist in Alkohol und Aether unlöslich, nur sehr wenig in Wasser, dagegen sehr leicht in Salzsäure löslich. Nach ihrer Entstehungsweise, in diesem und im vorigen Fall, kann diese Substanz kaum etwas anderes als die noch nicht beschriebene Aminodimethylbernsteinsäure von folgender Constitution:



sein; ich behalte mir vor, diese Substanz weiter zu studieren.

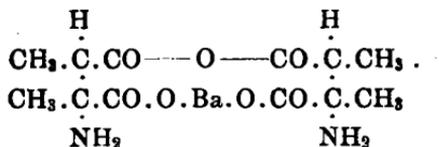
Das durch Behandlung des Dimethyl-Asparaginsäureanhydrids mit der äquivalenten Menge Barytwasser dargestellte saure Baryumsalz stellt, nach dem Einengen im leeren Raum, eine weisse krystallinische Masse dar, die kein Krystallwasser enthält und bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden kann, dagegen bei 140° sich unter Schwärzung zersetzt. Die Analyse dieses Salzes gab folgende Zahlen:

0.5330 g Subst.: 0.2824 g BaSO₄. — 0.3788 g Subst.: 0.4537 g CO₂
0.1518 g H₂O.

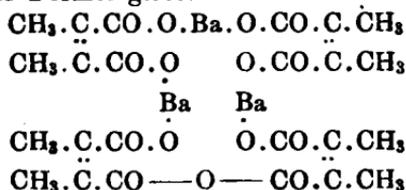
C₁₂H₁₈O₇Ba. Ber. C 32.80, H 4.10, Ba 31.20.

Gef. » 32.66, » 4.56, » 31.15.

Diese Zahlen führen zu einem Gehalt von 12 Atomen Kohlenstoff auf 1 Atom Baryum, sodass der Substanz sehr wahrscheinlich folgende Formel zukommt:



Die Zusammensetzung steht in Harmonie mit derjenigen eines von C. A. Bischoff¹⁾ erhaltenen Salzes der Pyrocinchonsäure, für welches er folgende Formel giebt:



¹⁾ Diese Berichte 24, 2019.

Aus den Mutterlaugen des Aminodimethylbernsteinsäureanhydrids scheidet sich nach längerer Zeit eine weisse, stickstoffhaltige Verbindung aus, die, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, in kleinen bei 175° schmelzenden Krystallen erhalten wird, aber bis jetzt nicht analysirt wurde; ich behalte mir vor, auf dieselbe zurückzukommen.

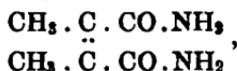
Die oben erwähnten, ursprünglichen Mutterlaugen (α) und (b) des Imids, liefern nach wiederholtem Concentriren im Exsiccator, eine krystallinische, in ein dickes Oel eingebettete Masse. Nach wiederholtem Umkrystallisiren wird die krystallinische Substanz in Form harter, farbloser Warzen erhalten, die bei 161° schmelzen, aber bereits bei 155° erweichen. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.2026 g Sbst.: 85.3 ccm N (23.5°, 755.2 mm) Druck. — 0.2135 g Sbst.: 0.3986 g CO₂, 0.1500 g H₂O.

C₆H₁₀N₂O₂. Ber. C 50.70, H 7.04, Na 19.71.

Gef. » 50.92, » 7.80, » 19.46.

Die Substanz stellt demnach die malenoide Form des vorher beschriebenen stereoisomeren Pyrocinchonsäurediamids:



dar.

Für die malenoide Form dieser Verbindung spricht seine Löslichkeit, sein Schmelzpunkt und besonders sein Verhalten bei der Verseifung, welches genau demjenigen des weiter unten beschriebenen Pyrocinchonsäureimids entspricht.

Die Verseifung mit Barytwasser wurde während 20 Stunden bei Siedehitze fortgesetzt und das entwickelte Ammoniak in einer titrirten Schwefelsäurelösung absorblrt:

2.8290 g Sbst. entwickelten 0.2500 g Ammoniak.

Diese Menge entspricht genau einem Atom Stickstoff, da für 2 Atome 0.557 g Ammoniak entstehen sollte. Ein solches, scheinbar anormales Resultat beruht auf einer molekularen Umsetzung, welche bei dem Pyrocinchonsäureimid näher studirt und erklärt wird; sie führt in der That zu einem stickstofffreien und einem stickstoffhaltigen Product. Nach dem genauen Ausfällen des Baryums mit Schwefelsäure wurde die filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade etwas eingengt und mit Aether 5—6-mal ausgeschüttelt. Die Aetherlösung scheidet beim Verdunsten eine kleine Menge einer stickstofffreien Substanz aus, welche ich noch nicht studirt habe. Die zurückgebliebene wässrige Flüssigkeit wurde bis zur Syrupconsistenz eingengt und im Exsiccator getrocknet; sie scheidet nach einiger Zeit eine krystallinische, stickstoffhaltige Substanz aus, die ich noch nicht näher untersucht habe.

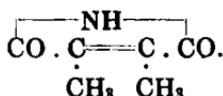
Wenn die oben erwähnten Mutterlauge(n) (a) und (b) keine Krystalle von Diamid mehr abscheiden, werden sie wiederholt mit überschüssigem Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug liefert beim Eindampfen eine schön krystallinische, schuppige Masse, die von einem gelblichen Oel durchtränkt ist. In heissem Wasser sind die Krystalle löslich, das Oel bleibt unverändert zurück. Aus dem wässrigen Auszug dieses Gemisches scheiden sich im Exsiccator zahlreiche, schön ausgebildete, längliche Tafeln aus, die phenolartigen Geruch besitzen und bei 118—119° schmelzen. Durch Sublimation kann diese Substanz ganz rein in seidenglänzenden, flachen Nadeln erhalten werden; sie ist in Alkohol leicht löslich, weniger in Aether und in Wasser. Die Analyse gab folgende Resultate:

0.2320 g Sbst.: 23.8 ccm N (26.5°, 746.75 mm). -- 0.2587 g Sbst.: 0.5488 g CO₂, 0.1413 g H₂O.

C₆H₇O₂N. Ber. C 57.60, H 5.62, N 11.20.

Gef. » 57.85, » 6.06, » 11.18.

Diese Zahlen entsprechen dem Pyrocinchonsäureimid von folgender Formel:



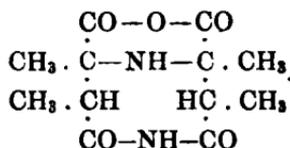
H. Weidel und R. Brix¹⁾ erhielten beim Erhitzen von Pyrocinchonsäureanhydrid mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren bei 100° eine Substanz, welche von ihnen ebenfalls als Pyrocinchonsäureimid betrachtet wird; bei Wiederholung dieser Reaction erhält man in der That dieselbe Substanz, wie Schmelzpunkt (118—119°) und übrige Eigenschaften beweisen.

Die Verseifung dieser Substanz mit Barytwasser führt aber, wenigstens scheinbar, zu widersprechenden Resultaten, weil dieselbe nur die Hälfte des Stickstoffes als Ammoniak abgibt, wie folgende Zahlen zeigen:

I. 1.8072 g meines Imids, nach 24 Stunden Siedens mit überschüssigem Baryt, entwickelten 0.128 g Ammoniak.

II. 2.7152 g Weidel'sches Imid, bei derselben Verseifung, entwickelten 0.3252 g Ammoniak.

Nach der Formel von Weidel und Brix sollte in I 0.2457 g, in II 0.6500 g Ammoniak entstehen, während nur die Hälfte Stickstoff erhalten wird. Es scheint daher, dass der Substanz eine complicirtere Formel zukommt, welche eine Amino- und eine Amidgruppe enthält, etwa



¹⁾ Monatsh. f. Chem. 1882, III, 610.

Die gefundene Zusammensetzung stimmt aber mit dieser Formel nicht gut überein und ausserdem führt die, nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführte Bestimmung der Molekulargrösse, zur einfacheren Formel, wie folgende Zahlen beweisen:

I. Kryoskopische Bestimmung mit Essigsäure als Lösungsmittel:

Lösungsmittel: 20.4780 g.

Substanz 0.3166 g	Depression 0.385°	Molekulargewicht = 157
» 0.7257 »	» 0.95°	» = 145

Da die Substanz wenig löslich ist, so wandte ich noch verdünntere Lösungen an:

Lösungsmittel	Substanz	Depression	Molekulargewicht
20.1095 g	0.0556 g	0.09°	146
26.8092 »	0.1408 »	0.155°	132

II. Mit Hilfe der Siedemethode, unter Anwendung von Aether als Lösungsmittel:

Gewicht des Lösungsmittel	Gewicht der Substanz	Siedepunkts- erhöhung	Molekular- gewicht
36.1775 g	0.6388 g	0.315°	137
36.1775 »	0.8789 »	0.425°	139
36.1775 »	1.3562 »	0.645°	142

Das Molekulargewicht der einfachen Imidformel ist 125, während die complicirtere Zusammensetzung 268 verlangt. Ist es folglich unzweifelhaft, dass der Verbindung die einfache Formel zugehört, so musste man dann freilich die Annahme machen, dass ein Theil des während der Verseifung entwickelten Ammoniaks sich in secundärer Reaction mit dem freiwerdenden Amid verbindet und sich als Amid und Wasserstoff der doppelten Bindung substituirt.

Um diese Verhältnisse endgültig aufzuklären, ist es unerlässlich, alle während der Verseifung entstehenden Producte qualitativ und quantitativ zu verfolgen. In der That gelangte ich unverhofft zu einer stickstofffreien Säure, die ein Stereoisomeres der hypothetischen Pyrocinchonsäure darstellt, und die nicht leicht etwas anderes sein kann, als die gesuchte, fumaroide oder eventuell die der Itaconsäure entsprechende Form der Pyrocinchonsäure.

Das Verseifungsproduct des Imids wurde mit soviel Schwefelsäure behandelt, als nöthig war, um alles Baryum als Sulfat auszufällen; dabei entwickelte sich keine Kohlensäure, sodass jede beliebige Zersetzung des Imids ausgeschlossen ist. Die filtrirte Flüssigkeit wurde, nach theilweiser Verdampfung 5—6 Mal mit dem gleichen Volum Aether ausgeschüttelt. Aus der Aetherlösung scheidet sich eine stickstofffreie, krystallinische Substanz, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser sich in kleinen, harten, weissen, zu Warzen vereinigten Prismen ausscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 151—152°. Die zurückgebliebene und einge-

engte, wässrige Flüssigkeit scheidet, nach einiger Zeit, weisse, stickstoffhaltige Krystalle aus, welche bei 175° unter Gasentwicklung schmelzen und welche ich bis jetzt noch nicht analysirt habe. Es handelt sich vielleicht um denselben Körper, welcher sich aus den Mutterlaugen des Aminodimethylbernsteinsäureanhydrids ausscheidet, und diese Thatsache wird wahrscheinlich die Constitution jener Verbindung erklären.

Die stickstofffreie, bei 152° schmelzende Substanz ergab bei der Analyse folgende Resultate:

0.2421 g Sbst.: 0.4496 g CO₂, 0.1276 g H₂O.

C₆H₈O₄. Ber. C 50.00, H 5.55.

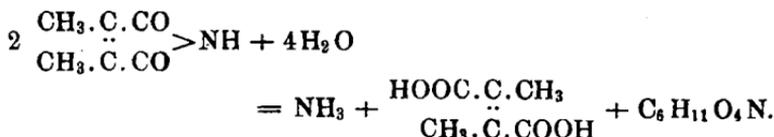
Gef. » 50.66, » 5.85.

Dieser Zusammensetzung entspricht genau eine Isopyrocinchonsäure, und zwar die fumaroide Form,



oder, nach den neuen Betrachtungen von Fittig u. Kettner ¹⁾, die Itaconsäure-Modification.

Die Verseifung des Imids kann daher durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Das stickstoffhaltige Product dieser Reaction habe ich noch nicht näher untersucht, während die Constitution der Isopyrocinchonsäure auch durch folgende Reaction bestätigt wird:

Behandlung des Aminodimethylbernsteinsäureanhydrids mit Jodmethyl und Alkali.

Diese Reaction wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben bei Luftabschluss ausgeführt. Es reagiren nach und nach 3 Mol.-Gew. Jodmethyl und 2 Mol.-Gew. kaustisches Kali auf 1 Mol.-Gew. Anhydrid, welches in 1 Mol.-Gew. Alkali gelöst wurde, bei Gegenwart von Methylalkohol. Sobald die Reaction beendet ist und die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt, verdampft man die Masse auf dem Wasserbade und trocknet den Rückstand auf Schwefelsäure.

Das Kaliumsalz der erwarteten Isopyrocinchonsäure (Fumaroide Form) scheint sehr leicht in Alkohol löslich zu sein, und ist daher sehr schwer vom Jodkalium und Tetramethylammoniumjodid zu

¹⁾ Ann. d. Chem. 309, 166.

trennen. Ich erreichte nur zum Theil das Ziel durch wiederholte fractionirte Krystallisation, und es hinterblieb am Ende das Kaliumsalz als dicker Syrup. Letzterer wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt eine krystallinische Masse zurück, welche gegen 150° schmilzt und nichts anderes als Isopyrocinchonsäure sein kann, weil das Pyrocinchonsäureanhydrid bei 96° schmilzt, während sie in Aussehen und Schmelzpunkt derselben stickstofffreien Säure gleicht, welche beim Verseifen von Pyrocinchonsäureimid entsteht.

Rocchette (Schio), Italien. Februar 1900.

227. Eugen Bamberger: Berichtigung.

(Eingegangen 27. April.)

In einer unlängst erschienenen Arbeit über sauerstoffactivirende Eigenschaften der Arylhydroxylamine erörterte ich u. A. die »Engler-Wild'sche Theorie«, welche nach meiner Ansicht in vielen Fällen die befriedigendste Erklärung des unter dem Namen der Sauerstoffactivirung bekannten Vorgangs enthält. Ich halte es für eine Pflicht der Gerechtigkeit, nachträglich auf eine mir inzwischen bekannt gewordene Thatsache aufmerksam zu machen: dass die nämliche Theorie auch von A. Bach in Genf — unabhängig von Engler und Wild — in voller Klarheit ausgesprochen worden ist; diese Theorie ist demnach als Engler-Wild-Bach'sche zu bezeichnen.

Engler trug dieselbe zuerst im Karlsruher naturwissenschaftlichen Verein vor und zwar in der Sitzung vom 20. November 1896¹⁾; Bach unterbreitete sie der Pariser Academie am 3. Mai 1897²⁾ und Engler-Wild übersandten ihre die genannte Theorie enthaltende Abhandlung der Redaction dieser Zeitschrift am 29. Juni 1897³⁾.

Demnach theilen sich Engler-Wild und A. Bach in die Autorschaft.

Hr. Bach theilt mir mit, dass mehr als 10 mg im Liter enthaltende Lösungen von Wasserstoffperoxyd Indigcarmin auch ohne Katalysatoren allmählich oxydiren. Demnach könnte die durch Arylhydroxylamine bei Luftgegenwart bewirkte (nur langsam erfolgende) Indigoentbläuung auf die Wirkung des gleichzeitig entstehenden Wasserstoffperoxyds zurückführbar sein; die Entscheidung dieser Frage muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Zeile 16 von unten in meiner Mittheilung (diese Berichte 33, 115) fehlt vor »Azoxybenzolfiltrats« das eigentlich selbstverständliche Wort »ätzalkalisirten«.

Zürich, April 1900.

¹⁾ 18. Band der Verhandl. des naturwissenschaftl. Vereins zu Karlsruhe.

²⁾ Compt. rend. 124, 951—954. ³⁾ Diese Berichte 30, 1669.