

Zur Kenntniss der Pimelinsäure.

Von A. Bauer.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. April 1883.)

Im LXXVI. und LXXVII. Bande dieser Sitzungsberichte habe ich in Gemeinschaft mit J. Schuler Mittheilungen über Pimelinsäure gemacht, welche durch Synthese aus Isoamylen dargestellt worden war.

Diese Säure war krystallisirt und wurde beim Ausschütteln mit Äther neben einer zweiten Säure erhalten, welche eine amorphe Masse bildete und von der schon damals vermuthet wurde, dass sie eine mit der krystallisirten Säure isomere Substanz sei.

Wenn man das neutrale Ammonsalz des Gemisches der beiden Säuren mit Chlorcalciumlösung versetzt und aufkocht, so fällt das Calciumsalz der krystallisirten Säure als schwerlöslicher Niederschlag heraus, welcher zur Reindarstellung¹ der krystallisirten Pimelinsäure benützt wurde.

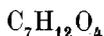
Das Filtrat, welches neben diesem Salz erhalten wird, bis auf ein kleines Volum eingeengt, liefert neuerdings eine Ausscheidung von pimelinsaurem Calcium, und die hiebei resultirende Mutterlauge gibt zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt eine amorphe Säure, welche dieselbe Zusammensetzung zeigt wie die Pimelinsäure und mit dieser isomer ist.

Die Analyse dieser Säure ergab, dass 100 Theile derselben enthalten:

¹ Sitzungsber. der k. Akademie der Wissensch. Band LXXVII. II. Abth., März-Heft 1878.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff...	52·46	52·21	52·50
Wasserstoff...	7·29	—	7·50
Sauerstoff...	—	—	40·00

was mit der Formel



nahezu übereinstimmend.

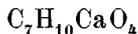
Zum Behufe der Analyse des Kalksalzes dieser amorphen Säure wurde dieses dargestellt, indem man die wässrige Lösung derselben mit aufgeschlemmtem Calciumcarbonat kochte und nach erfolgtem Filtriren die Flüssigkeit zur Trockenheit abdampfte, wobei das Salz in Form eines schwach gelb gefärbten lockeren Pulvers erhalten wurde.

Dieses Salz besitzt die Eigenschaft, seinen Wassergehalt erst bei 200° C. vollkommen zu verlieren und zeigt darin eine Übereinstimmung mit einem analogen durch v. Fehling zuerst dargestellten bernsteinsäuren Salz.

Die Analyse des bei 200° C. getrockneten Kalksalzes ergab, dass 100 Theile enthalten:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	42·42	42·70
Wasserstoff	5·05	5·22
Calcium	20·20	20·64
Sauerstoff	32·32	—

diese Zahlen stimmen genügend mit der für die Formel:



berechneten überein.

Dieses Calciumsalz ist leichter in Wasser löslich, als das Calciumsalz der krystallisirbaren Pimelinsäure, wie aus folgenden Daten erhellt:

33·5045 Grm. einer bei 20° C. gesättigten Lösung des Salzes enthielt, bei einem durchgeführten Versuch, 1·5045 Grm. des Salzes gelöst, 100 Theile der Lösung enthalten daher 4·5 Theile des Salzes.

Die von Schuler und mir synthetisch dargestellte krystallisirte Pimelinsäure¹ liefert ein Calciumsalz, in welchem bei 20° C.

¹ Sitzungsber. der k. Akademie der Wissensch. II. Abth., 77., p. 299.

in 100 Theilen Lösung 0.401 Theile enthalten und die Pimelinsäure, welche von Hlasiwetz und Grabowski¹ aus Camphersäure erhalten wurde, gibt ein Calciumsalz, von welchem 0.465 Theile in 100 Theilen der Lösung gefunden wurden.

Die in Rede stehende Säure erwies sich als glasartig amorph, und zeigte dieses Ansehen selbst nach 6 und 8 Monaten und nachdem sie behufs Reinigung zweimal in Bleisalz und schliesslich einmal in Silbersalz verwandelt und hieraus durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden wurde.

Die Reactionen dieser Säure unterscheiden sich nur wenig von denen der krystallisirten Säure; Barium-, Strontium-, Magnesium-, Zink-, Cadmium-, Eisenoxydul-, Cobaltoxydul-, Nickeloxydul-, Manganoxydulsalze geben weder in der Kälte noch beim Aufkochen Fällungen.

Quecksilberchlorid und Zinnchlorid verhielten sich wie bei der anderen Säure.

Eisenoxydsalze geben einen dunkel fleischfarbenen Niederschlag. Schwefelsaure Thonerde gibt in der Kälte keinen Niederschlag, wohl aber beim Aufkochen; auch diese Fällung ist im Überschuss der schwefelsauren Thonerde löslich.

Schwefelsaures Chromoxyd verhält sich wie gegen die andere Säure.

Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt einen weissen Niederschlag, der sich im Überschuss des zugesetzten Reagens löst.

Salpetersaures Wismuthoxydul gibt ebenfalls einen schweren weissen Niederschlag, der auch im Überschuss löslich ist.

Charakterisch ist das Verhalten dieses Ammonsalzes gegen schwefelsaures Kupferoxyd. Es entsteht selbst in concentrirten Lösungen weder in der Kälte noch beim Kochen, auch nicht nach längerem Stehen eine Fällung.

Die Versuche, welche unternommen wurden, um aus Pimelinsäure die in die Reihe der Äpfelsäure oder Weinsäure gehörige Oxysäure darzustellen, haben quantitativ so ungünstige Resultate gegeben, dass man darauf verzichten musste, die Arbeit nach dieser Richtung fortzusetzen, und zwar umsomehr, als auch die Ausbeute an Pimelinsäure, sowohl nach der Methode von

¹ Jahresbericht 1867, p. 476.

Hlasiwetz als auch nach der von mir und Schuler angegebenen synthetischen Methode ganz unbefriedigend ist und im letzteren Falle etwa $\frac{1}{2}$ Percent der angewendeten Menge von Amylen beträgt.

Was übrigens in der oben erwähnten Richtung gefunden wurde, mag im Folgenden gesagt werden.

Reine und fein gepulverte Pimelinsäure wurde behufs Darstellung des Monosubstitutionsproductes mit der, zwei Atomen Brom entsprechenden Menge von Brom übergossen.

Dieses Magma wurde nunmehr in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, wobei die Einwirkung bei 120° C. begann und bei 120 — 130° C. zu Ende geführt wurde.

Die dicke, klare und rubinroth gefärbte Flüssigkeit, welche hiebei unter beträchtlicher Bromwasserstoffentwicklung erhalten wurde, versetzte man neuerdings mit zwei Atomen Brom und erhitzte abermals im zugeschmolzenen Glasrohr, um das Bibromsubstitutionsproduct zu erhalten, wobei sich leider stets empfindliche Verluste an der kostbaren Substanz durch Zerspringen der meisten Röhren ergaben.

Nach erfolgtem Aufbrechen der Röhren wurde der Inhalt derselben mit Wasser aufgenommen, filtrirt, mit feuchtem Silberoxyd gemengt und gekocht.

Die auf diese Weise erhaltene Säure erschien nach dem erfolgten Reinigen durch Überführung in Bleisalz und Wiederabscheiden mittelst Schwefelwasserstoff als eine weisse krystallisirbare Masse, welche bei der Elementaranalyse eine äusserst schwierig verbrennende Kohle abschied und hiebei Resultate ergab, welche zeigten, dass 100 Theile dieser Säure enthalten:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	48·28	48·6
Wasserstoff	5·75	5·2
Sauerstoff	45·97	—

Diese Zahlen stimmen recht nahe mit den für eine Säure von der Formel $C_7H_{10}O_5$ berechneten überein.