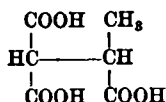


## 94. Ueber Hydropyrocinchonsäure (s. Dimethylbernsteinsäure);

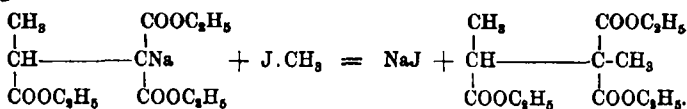
von C. A. Bischoff und C. Rach.

Unter dem Namen *Propenyltricarbonsäureester* beschrieb der Eine \*) von uns das Reductionsproduct der Einwirkung von  $\alpha$ -Brompropionsäureester auf Natriummalonsäureester in alkoholischer Lösung. Die Verseifung des genannten Esters hatte eine dreibasische Säure, die  $\beta$ -Methyläthenyltricarbonsäure



ergeben und durch Erhitzen derselben war *Brenzweinsäure* d. h. *Monomethylbernsteinsäure* erhalten worden.

Da der *Propenyltricarbonsäureester* als einfach substituierter Malonsäureester noch ein Wasserstoffatom gegen Natrium auszutauschen im Stande ist, ließen wir zu einer Lösung von 5,4 g Natrium in 100 g absolutem Alkohol unter Abkühlung 61 g Propenyltricarbonsäureester und 33,3 g Jodmethyl zufließen. Durch Erhitzen auf dem Wasserbad am Rückflusskühler wurde nach einiger Zeit die als Endpunkt der Reaction anzusehende Wirkungslosigkeit des Gemisches auf genähtes Phenolphthaleinpapier erzielt. Im Sinne folgender Gleichung hatte sich  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethyläthenyltricarbonsäureester gebildet :



Vom Alkohol wurde der neue Körper durch Destillation auf dem Wasserbad, vom Jodnatrium durch Waschen mit

\*) C. A. Bischoff, diese Annalen **214**, 56.

Wasser befreit. Als getrocknetes Oel wurde er der Destillation unter einem Druck von 125 mm unterworfen, wobei er zwischen 205 bis 215° als farbloses Oel überging.

Die Hauptmenge einer unter gewöhnlichem Luftdruck destillirten Probe ging zwischen 268 bis 271° ohne Zersetzung über und ergab folgendes Analysenresultat :

0,1345 g gaben 0,2775 CO<sub>2</sub> und 0,0955 H<sub>2</sub>O.

0,1300 " " 0,2710 " " 0,0935 "

	Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	56,94	56,27	56,85
H	8,03	7,89	8,00.

Das spezifische Gewicht des  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethyläthenyltricarbonsäureesters betrug bei 15° : 1,0745 gegen Wasser von gleicher Temperatur.

*Verseifung durch Kalihydrat.* Die anderthalbfache der zur Verseifung nothwendigen Menge festen Aetzkalis wurde in dem doppelten Quantum Wasser gelöst, der Ester zur Lösung gegossen und durch Zusatz von 96 procentigem Alkohol das Ganze in ein homogenes Gemisch verwandelt. Die Verseifung wurde als beendet angesehen, wenn nach dem Erhitzen am Rückflusskühler eine Probe mit verdünnter Salzsäure versetzt keine Trübung von Oeltröpfchen mehr zeigte. Dann wurde der Alkohol, welcher meist als leichtere Schicht über der concentrirten Kaliumsalzlösung sich geschieden hatte, abdestillirt, die erkaltete Salzlösung mit wässriger Salzsäure angesäuert und bis zur Erschöpfung mit Aether ausgeschüttelt. Die getrocknete ätherische Lösung schied auf dem Wasserbad weisse Krystallkrusten aus. Dieselben wurden wiederholt aus trockenem Aether umkrystallisirt und erwiesen sich bei der Analyse als  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethyläthenyltricarbonsäure.

0,2250 g gaben 0,3635 CO<sub>2</sub> und 0,1110 H<sub>2</sub>O.

0,1845 " " 0,2985 " " 0,0880 "

	Berechnet für $C_7H_{10}O_8$	Gefunden	
		I.	II.
C	44,21	44,06	44,12
H	5,26	5,48	5,84.

Die  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethyläthenyltricarbonsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sie schmilzt unter stürmischer Kohlensäureentwicklung, Abgabe von Wasser und unter Bildung eines Sublimats zwischen 156 und 158°.

Das *Baryumsalz* der Säure wurde erhalten durch Fällung der wässerigen Lösung des neutralen Kaliumsalzes mit Chlorbaryum. Es stellt einen weissen, amorphen, schwer löslichen Niederschlag dar, welcher nach seinem Baryumgehalt als das neutrale wasserfreie Baryumsalz angesprochen werden mufs.

0,3860 g gaben 0,3405  $BaSO_4$ .

Ba	Berechnet für $Ba_2(C_7H_7O_8)_2$	Gefunden
	52,36	51,87.

Das *Calciumsalz*, in analoger Weise dargestellt, war weifs, feinpulverig, amorph und in Wasser ziemlich leicht löslich.

Die Metallbestimmung ergab :

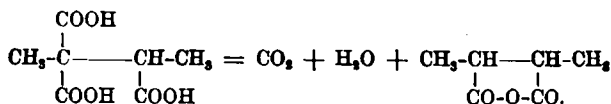
0,1415 g gaben 0,0475  $CaO$ .

Ca	Berechnet für $Ca_2(C_7H_7O_8)_2$	Gefunden
	24,29	23,96.

Die wässerige Lösung des neutralen *Kaliumsalzes* gab mit *Kupfersulfat* keinen, mit *Bleiacetat* sofort einen weissen amorphen voluminösen Niederschlag. *Eisenchlorid* fällt beim Erwärmen einen gelbbraunen, ebenfalls sehr voluminösen Niederschlag.

#### *Spaltung der $\alpha$ - $\beta$ -Dimethyläthenyltricarbonsäure.*

Das bei der Schmelzpunktbestimmung der Säure beobachtete Auftreten von Wasser und Kohlensäure legte es nahe, den der folgenden Gleichung entsprechenden Vorgang mit einer gröfseren Menge Substanz zu wiederholen :



Zur Darstellung des zu erwartenden Anhydrides der *symmetrischen Dimethylbernsteinsäure* wurden in einem kleinen Fractionskölbchen ungefähr 10 g der dreibasischen Säure im Oelbad so lange auf 160° erhitzt, als noch Gasbläschen wahrgenommen werden konnten. Der Rückstand erstarrte bei Zimmertemperatur krystallinisch. Derselbe wurde in wasserfreiem Aether gelöst, mit geglühtem kohle-sauren Kalium öfters durchgeschüttelt, und nach dem Filtriren der Aether bei Zimmertemperatur verdunstet. Es hinterblieben farblose, stark glänzende, gut ausgebildete viersseitige Täfelchen, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus absolutem Aether bei 87° constant schmolzen. Die Analysen erbrachten den Beweis, dafs in der That das *Anhydrid der Dimethylbernsteinsäure* entstanden war.

0,1120 g gaben 0,2800 CO<sub>2</sub> und 0,0625 H<sub>2</sub>O.

0,1150 „ „ 0,2865 „ „ 0,0625 „

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	56,25	56,01	56,08
H	6,25	6,20	6,04.

Als das Anhydrid mit kaltem Wasser zusammengebracht wurde, löste es sich nur allmählich in der Kälte, rascher beim Erwärmen. Die Lösung enthält die *Dimethylbernsteinsäure*, welche sowohl durch Eindampfen als auch durch Ausschütteln mit Aether in farblosen Krystallen erhalten wird. Die Analysen ergaben die folgenden Zahlen :

I. 0,1580 g gaben 0,2850 CO<sub>2</sub> und 0,0965 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1435 g „ 0,2610 „ „ 0,0880 „

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	49,32	49,20	49,60
H	6,85	6,78	6,81.

In der mit Normalkalilauge neutralisirten wässerigen Lösung der Säure fällt auf Zusatz von *Chlorcalciumlösung* ein in schönen Prismen krystallisirendes *Calciumsalz*.

- I. 0,2125 g lufttrockenes Salz gaben bei 100° 0,0350 H<sub>2</sub>O und nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1330 CaSO<sub>4</sub>.  
 II. 0,1670 g ebenso gaben 0,0275 H<sub>2</sub>O und 0,0440 CaO nach dem Glühen.

	Berechnet für CaC <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	Gefunden	
		I.	II.
H <sub>2</sub> O	16,36	16,47	16,47
Ca	18,18	18,40	18,80.

Durch Fällung der *Kaliumsalzlösung* mit *Silbernitratlösung* entsteht ein weißer krystallinischer, lichtbeständiger Niederschlag von neutralem *dimethylbernsteinsäuren Silber*.

- I. 0,2435 g gaben 0,1450 Ag.  
 II. 0,3015 g „ 0,1800 „

	Berechnet für Ag <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden	
		I.	II.
Ag	60,00	59,70	59,55.

Als die *Dimethylbernsteinsäure* in der zur Neutralisation nothwendigen Menge Normalkalilauge gelöst wurde, fällten außer den angeführten Reagentien noch :

*Chlorbaryum* einen undeutlich krystallinischen feinpulverigen Niederschlag.

*Eisenchlorid* ein flockiges gelbbraunes Eisensalz.

*Kupfersulfat* ein lichtblaues feines Pulver.

*Bleiacetat* ein weißes, undeutlich krystallinisches, feinpulveriges Salz.

Da es für uns keinem Zweifel unterlag, dafs wir die reine *Dimethylbernsteinsäure* symmetrischer Constitution auf dem eben beschriebenen Wege erhalten hatten, mußte es natürlich unser Befremden erregen, dafs die Beschreibungen der genannten Säure, welche in der Literatur auffindbar waren, manche Differenz mit unseren Beobachtungen, insbesondere über den Schmelzpunkt (siehe unten), zu Tage treten liefsen.

Bei der Wichtigkeit der Frage, ob die *Pyrocinchonsäure* in einfacher Beziehung zur *Dimethylbernsteinsäure* steht, haben wir nun zunächst die aus *Acetsuccinsäureester* früher von v. Hardmuth \*) dargestellte *Dimethylbernsteinsäure*, welche seither den meisten Forschern und Lehrbüchern als reine Säure galt, mit unserer Säure verglichen. Der Weg, den wir dabei einschlugen, geht aus den folgenden Seiten hervor, während das Resultat der Vergleichung am besten aus der weiter unten gegebenen Zusammenstellung ersichtlich sein wird. Dafs wir v. Hardmuth's Beobachtungen corrigiren mufsten, erhellt aus dem Folgenden genügend. Wir wollen indefs nicht versäumen hier zu betonen, dafs zur Zeit, als v. Hardmuth die betreffende Synthese im hiesigen Institute ausführte, die Ausbildung der Methode von Conrad und Limpach noch nicht so weit gediehen war, dafs sich v. Hardmuth derselben bedienen konnte. Der Eine \*\*) von uns, welcher sowohl nach der alten Methode (Benzol und Natrium) als nach der citirten (Natriumäthylat) Derivate des *Acetsuccinsäureesters* dargestellt hat, hatte Gelegenheit zu erfahren, wie viel schwerer es nach der früheren Methode ist, reine Substanzen zu erhalten.

Eine Probe des Originalpräparats des inzwischen verstorbenen Herrn v. Hardmuth, welche uns Herr Professor Wislicenus gütigst übergeben hatte, abgeprefst, zwischen Filtrirpapier, zeigte von 140° ab ein von langsamer Gasentwicklung begleitetes allmähliches Schmelzen, welches bei 168° eine farblose Flüssigkeit erzeugte. Bei 188° begann dieselbe stark aufzuschäumen und sublimirte gröfstentheils, während im Schmelzröhrchen ein kleiner Rückstand krystallinisch hinterblieb, der auch bei 250° noch unverändert blieb

---

\*) Diese Annalen **193**, 142.

\*\*) C. A. Bischoff, diese Annalen **206**, 320.

und sich später als *Chlorbaryum* erwies. Dasselbe fand sich nämlich in qualitativ unzweifelhaft nachweisbarer Menge in den letzten Fractionen der von uns vorgenommenen fractionirten Krystallisation des Präparats aus Wasser. Die ersten Antheile, welche sich im Vacuum über Schwefelsäure ausschieden, waren farblose derbe Prismen, welche glatt zwischen 187 und 188° unter Aufschäumen und Sublimatbildung schmolzen. Diese Fraction behielt nach dem Umkrystallisiren aus Aether den Schmelzpunkt 188°.

Die zweite Fraction schmolz zwischen 130 und 185° unter stetiger Gasentwicklung.

Die Mutterlauge enthielt, wie angegeben, *Chlorbaryum*. Das von der ersten Fraction nach dem Erkalten des Schmelzröhrchens strahlig krystallinisch erstarrende *Sublimat* zeigte nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 85 bis 87°.

Nach diesen Beobachtungen unterlag es für uns keinem Zweifel mehr, daß die Angaben v. Hardmuth's, als von nicht genügend gereinigtem Material herrührend, nicht zuverlässig genug waren, um bei Discussionen über die Eigenschaften der Dimethylbernsteinsäure berücksichtigt zu werden.

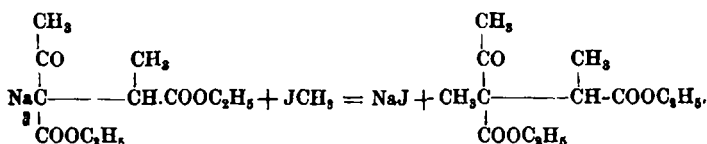
Wir entschlossen uns daher, um jeglichen Zweifel an der Beweiskraft der Synthese mittelst Acetessigester zu heben, zu einer Wiederholung der Darstellung der *symmetrischen Dimethylbernsteinsäure* aus dem *Acetessigester*.

Der Eine von uns hat früher\*) die Einwirkung des  *$\alpha$ -Brompropionsäureesters* auf die alkoholische Lösung von *Natriumacetessigester* beschrieben. Der nach dieser Methode erhaltene *Methylacetsuccinsäureester* ging unter 75 mm Druck bei ungefähr 190° über. Er wurde durch Natriumäthylatlösung in die Natriumverbindung übergeführt und auf diese in alkoholischer Lösung *Jodmethyl* zur Einwirkung gebracht, wobei

---

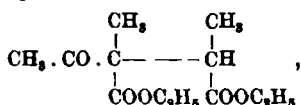
\*) C. A. Bischoff, diese Annalen **206**, 313.

die Mengenverhältnisse nach folgendem Schema berechnet waren :



Die Reaction wurde durch kurzes Erhitzen am Rückflus-  
kühler beendigt.

Ferner wurde nach bekannter Methode *Methylacetessig-  
ester* dargestellt und dieser mit *Natriumäthylat* und  $\alpha$ -*Brom-  
propionsäureester* in Reaction gebracht. Das Erhitzen am  
Rückflusskühler bis zum Erzielen neutraler Reaction dauerte  
hier längere Zeit. Der auf die eine oder andere Weise  
dargestellte *Dimethylacetsuccinsäureester* :



als welcher der bei 75 mm Druck oberhalb 180° übergehende  
Antheil nach früheren Erfahrungen angesehen werden konnte,  
wurde zur Spaltung in *dimethylbernsteinsaures Salz* mit dem  
dreifachen Ueberschufs des von der Theorie geforderten  
Aetzkalis, welches fein gepulvert mit Wasser in einer erhitzten  
Porcellanschale zu einem Brei angerührt war, tropfenweise  
zusammengebracht. Die Salzmasse wurde nach dem Erkalten  
mit Eisessig neutralisirt und zur Entfernung des in ver-  
schwindend geringer Menge entstandenen *acetylbuttersauren*  
*Kaliums* mit Alkohol gefällt.

Die am Boden der Erlenmeyer'schen Kölbchen, in  
welchen die Fällung verschlossen einige Tage gestanden hatte,  
sich abscheidenden Krystalle waren reines *dimethylbernstein-  
saures Kalium*. Durch Zersetzung mit Salzsäure, Ausziehen  
mit Aether wurde die *Dimethylbernsteinsäure* isolirt und nach  
dem Trocknen analysirt.



0,1755 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,3165 CO<sub>2</sub> und 0,1080 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C	49,32	49,19
H	6,85	6,84.

Nach dem Analysenresultat und den unten angegebenen Eigenschaften der Säure unterlag es keinem Zweifel, daß aus *Acetessigester* dieselbe *Dimethylbernsteinsäure* entstand, wie aus *Malonsäureester*.

Bekanntlich ist nichts geeigneter die Constitution einer Verbindung zu bestimmen, als wenn dieselbe mit gleichen Eigenschaften auf möglichst vielen Wegen gebildet wird, insofern die angewandten Methoden einfach verlaufende Reactionen darstellen.

Nachdem es uns gelungen war, eine nahezu quantitative Ausbeute an *Acetylentetracarbonsäureester* \*) aus *Malonsäureester* zu erzielen, mußten wir die zweifache Methylierung dieses leicht rein zu beschaffenden Esters als den bequemsten Weg zur Darstellung größerer Mengen *Dimethylbernsteinsäure* erachten.

A. Baeyer und Perkin hatten ja nachgewiesen, daß die zwei letzten Wasserstoffatome des Ersatzes durch Natrium fähig sind und daß *Benzylchlorür* auf dieselben bei 150° so reagirt, daß schliesslich *Dibenzylbernsteinsäure* von den Genannten isolirt wurde. Vom *Jodmethyl* war nun zu erwarten, daß es leichter als das *Benzylchlorür* reagire und wir waren daher überrascht, als der Verlauf der Reaction kein so glatter war, wie man nach bekannten zahlreichen Analogiefällen auf dem Gebiet der *Malonsäureestersynthesen* hätte erwarten können. Wir haben daher die anomale Reaction etwas näher studirt, so weit uns die Verfolgung

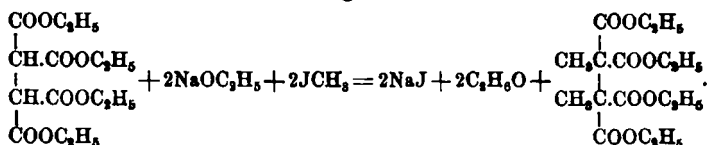
---

\*) C. A. Bischoff und C. Rach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2781.

derselben nicht zu sehr von unserem eigentlichen Ziel abführte.

Vorausschicken wollen wir nur noch, dafs die Entstehung des *Dicarbintetracarbonsäureesters*, welches sich, wie wir früher mittheilten, bei der Einwirkung von *Jod* \*) und bei der von *Nitrobenzoylchlorid* auf *Dinatriumacetylentetracarbonsäureester* bildet, in den im Folgenden beschriebenen Fällen niemals beobachtet wurde. Es ist diese Bemerkung nicht überflüssig, da bei einzelnen Versuchen sich partiell *Jod* aus dem angewandten *Jodmethyl* abgeschieden hatte, namentlich bei den Reactionen im zugeschmolzenen Glasrohr.

Die der folgenden Gleichung entsprechende Menge Natrium wurde in absolutem Alkohol gelöst :



Sodann wurde die berechnete Menge *Acetylentetracarbonsäureester* in Aether gelöst, zur Natriumäthylatlösung gegossen und die anderthalbfache Menge des berechneten *Jodmethyls* hinzugefügt. Die freiwillig eingetretene Wärmeentwicklung brachte den Aether zum Sieden. Nachdem sich die Masse am Rückflusskühler wieder abgekühlt hatte, wurde durch Wasser das Jodnatrium gelöst und die ätherische Schicht aus dem Wasserbad destillirt. Schliesslich hinterblieb ein farbloses Oel, welches im luftverdünnten Raum der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Bei einem Druck von 150 mm ging die Hauptmenge zwischen 240 und 250° über. Bei der Wiederholung der Destillation wurde der bei 170 mm Druck zwischen 245 und 254° übergegangene Antheil für sich aufgefangen und der Analyse unterworfen. Derselbe betrug

\*) a. a. O.

ungefähr 10 pC. des Gesamtdestillates und erwies sich dabei als der erwartete *Dimethylacetylentetracarbonsäureester*.

0,1075 g gaben 0,2165 CO<sub>2</sub> und 0,0725 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub>	Gefunden
C	55,49	54,93
H	7,51	7,49.

Derselbe stellte ein farbloses Oel dar, dessen specifisches Gewicht bei 15° gegen Wasser von gleicher Temperatur 1,114 betrug. Die Verseifung des Esters wurde durch anhaltendes Kochen mit Kalihydratlösung am Rückflusskühler erzielt. 20 g Ester mit 30 g festen Aetzkalis und 80 g Wasser brauchten 7 Stunden Wasserbadhitze, bis eine Probe beim Verdünnen mit wässriger Salzsäure klar blieb. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde mit Salzsäure übersättigt, wobei eine starke Entwicklung von Kohlensäure beobachtet wurde. Das durch Aether extrahirte Säuregemisch zeigte ungleiche Schmelzpunkte, so dafs an die Isolirung der vielleicht zum Theil entstandenen vierbasischen Säure von der der Hauptmenge nach zu erwartenden dreibasischen nicht zu denken war. Wir begnügten uns daher damit, die Krystalle längere Zeit auf 170° zu erhitzen, um als beständiges Spaltungsproduct das Anhydrid der *Dimethylbernsteinsäure* zu isoliren. Nachdem die Gasentwicklung und das Ueberdestilliren von Wasser aufgehört hatte, wurde der Rückstand aus trockenem Aether umkrystallisirt. Dabei war durch das Aussehen der Krystalle und den Schmelzpunkt 87° die Bildung vom Anhydrid der Dimethylbernsteinsäure constatirt. Die Säure selbst wurde durch Lösen des Anhydrids in heifsem Wasser und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure im Vacuum gewonnen. Ihre Eigenschaften führen wir unten auf.

Bei den Analysen der unterhalb 240° bei einem Druck von 150 mm übergegangenen Antheile des Dimethylacetylentetracarbonsäureesters waren Zahlen erhalten worden, welche

für ein Gemenge von *Monomethyl-* mit *Dimethylacetylentetracarbonsäureester* sprachen. — Wir vermutheten nun, daß das Reaktionsgemisch wegen des zum Lösen des *Acetylentetracarbonsäureesters* verwendeten Aether auf dem Wasserbad nicht die genügend hohe Temperatur erhalten habe, welche zum Umtausch des zweiten Natriumatomes mit Jodmethyl nothwendig war. Bei einer Wiederholung des Versuches verfahren wir daher folgendermaßen.

160 g Acetylentetracarbonsäureester wurden fein gepulvert und unter Umschütteln in zehnprocentiger Natriumäthylatlösung, welche aus 23 g metallischen Natriums dargestellt worden war, unter Abkühlung durch Schütteln in Lösung gebracht. Auf Zusatz von 160 g Jodmethyl (berechnet 142 g) trat lebhafte Erwärmung ein. Durch Erhitzen am Rückfluskühler auf dem Wasserbad war nach 20 Stunden die alkalische Reaction zum Verschwinden gebracht worden. Beim Abdestilliren des Alkohols ging nun nahezu die Hälfte des angewandten Jodmethyls unverändert über. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt; das getrocknete Oel betrug statt 173 g nur 68 g. Durch Verseifung desselben mit verdünnter Schwefelsäure wurde in reichlicher Menge eine constant bei 112° schmelzende, leicht lösliche Säure gewonnen, welche sich bei der Analyse als *Monomethylbernsteinsäure* erwies und ein flüssiges Anhydrid (*Brenzweinsäureanhydrid*) lieferte.

0,1925 g gaben 0,3180 CO<sub>2</sub> und 0,1035 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C	45,45	45,05
H	6,06	5,98.

Die wässerige Lösung des Jodnatriums enthielt, wie wir nach dem Eindampfen und Erhitzen einer Probe sahen, reichliche Mengen eines organischen Salzes. Um die demselben zu Grunde liegende Säure zu isoliren, wurde die Gesamtmenge der Lösung auf dem Wasserbad in einer

Schale abgedampft und gleichzeitig durch portionenweises Eingießen einer concentrirten Kalihydratlösung für das Vorwalten alkalischer Reaction gesorgt. Die hinterbleibende Salzmasse gab auf Zusatz von Salzsäure viel Kohlensäure ab; nach dem Ansäuern wurde sie mit Aether ausgezogen, wodurch farblose Krystalle erhalten wurden; im Oelbad auf 240 bis 250° erhitzt gingen diese in ein farbloses Oel über, welches glatt destillirte, in der Kälte nicht erstarrte und sich mit Wasser rasch zu *Brenzweinsäure* vereinigte. Der Schmelzpunkt der Säure lag constant bei 112°. Die Analyse bestätigte die Bildung von *Monomethylbernsteinsäure*.

0,1680 g gaben 0,2765 CO<sub>2</sub> und 0,0890 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C	45,45	44,89
H	6,06	5,89.

Wir haben nun, um jeden Zweifel auszuschließen, den Versuch Acetylcenarbonester mit Natriumäthylat und Jodmethyl zu methyliren dreimal wiederholt, stets aber als Endproduct statt des erwarteten krystallinischen Anhydrids der *Dimethylbernsteinsäure* nur flüssiges *Brenzweinsäureanhydrid* erhalten.

Da wir nun nach den Angaben \*) Baeyer's und Perkin's und eigenen früheren Beobachtungen annehmen mußten, daß sich ursprünglich in der Lösung *Dinatrium-acetylentetracarbonsäureester* wirklich befand, und die Synthese der *Dibenzylbernsteinsäure* M. Conrad und dem Einen von uns bei Wasserbadtemperatur nicht, Baeyer und Perkin jedoch durch Erhitzen auf 150° geglückt war, so stellten wir die folgenden Versuche an.

Je 2,3 g Natrium wurden in 30 g absoluten Alkohols gelöst, dazu in der Kälte je 16 g Acetylentetracarbonsäure-

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 449

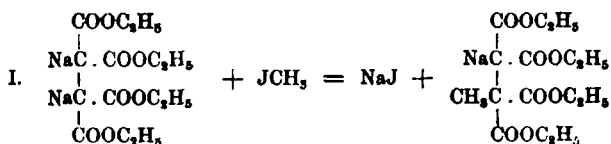
ester und 20 g Jodmethyl gegeben, dann die Gefäße verschlossen und wie unten angegeben erhitzt. Sodann wurde mit Wasser geschieden, das Oel in bekannter Weise verseift, die Säure isolirt, destillirt und dabei in allen vier Versuchen ausschliesslich Brenzweinsäure vom Schmelzpunkt 112° resp. deren flüssiges Anhydrid erhalten. Die wässrige Schicht wurde auf 500 ccm verdünnt und darin nach dem Volhard'schen Verfahren mittelst Zehntel - Normalsilberlösung und Zehntel - Rhodanammونیumlösung der Jodgehalt bestimmt, indem je 2 mal 10 ccm jeder Lösung titirt wurden, um übereinstimmende Zahlen zu erhalten.

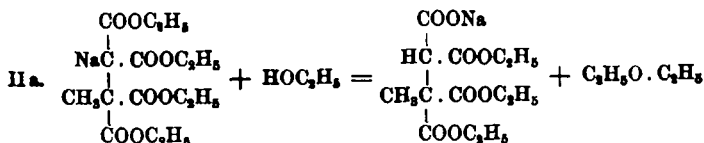
Während nun, wie oben angeführt, durch die Verseifung nachgewiesen war, daß in allen vier Fällen nur ein *Methyl* an den Kohlenstoff direct sich angelagert hatte, waren die folgenden Mengen Jodmethyl auf Procente umgerechnet in Reaction getreten, d. h. deren Jod als Jodnatrium in wässrige Lösung übergegangen :

I. 2 Stunden 100° . . . . .	66,9 pC.
II. 4 Stunden 100° . . . . .	75,6 „
III. danach 4 St. im Oelbad bei 110 bis 150°	100,7 „
IV. direct 6 Stunden 110 bis 150° im Oelbad	100,6 „

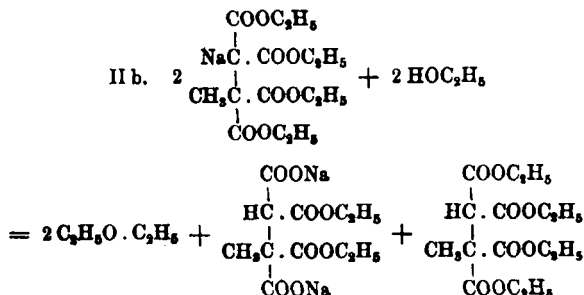
Daß in den letzten beiden Fällen etwas mehr als 100 pC. gefunden wurde, rührte offenbar von der Zersetzung des Ueberschusses von Jodmethyl her.

Nach diesen Resultaten konnten wir an der Ansicht, die Beständigkeit der Natriumverbindung des Methylacetylentetracarbonsäureesters sei der Grund, daß nur eine Methylgruppe eintrat, nicht mehr festhalten, sondern glauben vielmehr, daß die immerhin abnormen Vorgänge durch folgende Gleichungen ihren Ausdruck finden müssen :





möglicherweise auch

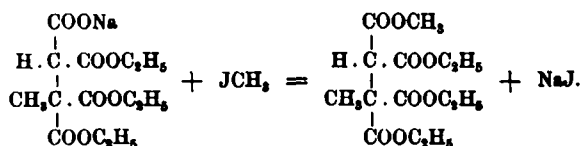


In den gegebenen Formeln sind natürlich die Natrium-  
atome, welche, wie beim *Dinatriummalonsäureester* früher \*)  
nachgewiesen, zum Theil gewandert sind, rücksichtlich der  
Stellung des Carboxyls, an welches sie sich lagern, rein hypo-  
thetisch zu betrachten.

Nach obigem Schema denken wir uns den Verlauf des  
Processes am Rückfluschkühler, bei welchem die der Gleichung  
II b nach zu erwartende Menge *Monomethylbernsteinsäure*  
annähernd im Oel und in wässriger Lösung gleichheitlich  
vertheilt gefunden worden war, während gleichzeitig die auf-  
tretende Menge unzersetzten Jodmethyls ihre Erklärung findet.

Als dann bei den weiteren Versuchen im geschlossenen  
Gefäß höher erhitzt wurde und schließlich alles Natrium an  
Jod gebunden sich fand, trotzdem aber nur monomethylirte  
Säure isolirt werden konnte, blieb wohl kaum eine andere  
Deutung, als die aus der folgenden Gleichung sich er-  
gebende :

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 2783.



Dieses eigenthümliche Verhalten des *Acetylentetracarbonsäureesters*, in *alkoholischer* Lösung an Kohlenstoff direct nur eine Methylgruppe zu binden, steht nun insofern nicht ohne Analogie da, als es, wie aus einer demnächst zu veröfentlichenden Dissertation des Herrn Full hervorgehen wird, auch nicht gelingt den *Aethenyltricarbonsäureester* zu methyliren; eine merkwürdige Reaction, auf deren Discussion wir jedoch an dieser Stelle noch nicht eingehen können.

Nach dem Mitgetheilten hatte es also den Anschein, daß der als Lösungsmittel dienende Alkohol die partielle Verseifung veranlaßt hatte; da nun bei dem oben \*) mitgetheilten Verfahren unter Anwendung von wenig Alkohol und viel Aether die Ausbeute an *Dimethylacetylentetracarbonsäureester* eine sehr geringe war, so stellten wir noch den folgenden Versuch an.

31,8 g Acetylentetracarbonsäureester wurden in absolutem Alkohol in der Wärme gelöst, die Lösung in einer Stöpselflasche durch Eis und Kochsalz gekühlt und dazu eine kalte Lösung von 4,6 g Natrium in absolutem Alkohol gegossen. Zu der klaren Lösung wurde so viel absoluter Aether hinzugefügt, daß sich nach dem Absitzen des feinpulverigen Niederschlages auf erneuten Aetherzusatz keine Vermehrung der Fällung wahrnehmen liefs. Der Niederschlag wurde in wasser- und kohlensäurefreier Luft filtrirt, mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. So resultirten 27,5 g der trocknen *Dinatriumverbindung des Acetylentetracarbonsäureesters*.

\*) S. 63.



0,5115 g gaben 0,1995  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

	Berechnet für $\text{Na}_2\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8$	Gefunden
Na	12,71	12,63.

Die Verbindung besaß alle von Baeyer und Perkin\*) angegebenen Eigenschaften. Die trockene Natriumverbindung wurde dann mit einem grossen Ueberschufs von Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr zunächst 5 Stunden auf 150 bis 170° erhitzt. Da nach dem Erkalten eine herausgenommene Probe noch unzersetzte Natriumverbindung erkennen liess, so wurde die Temperatur drei Stunden lang auf 180 bis 200° gesteigert. Das überschüssige Jodmethyl wurde aus dem Wasserbad abdestillirt, das Jodnatrium in Wasser gelöst und das sich abscheidende Oel mit Kalilauge unter Zusatz von Alkohol als Lösungsmittel verseift. Aus der Salzmasse wurde die Säure wie wiederholt angegeben durch Salzsäure und Aether isolirt; beim Destilliren einer Probe ging zuerst Kohlensäure und Wasser, dann ein farbloses Oel über, welches in der Kälte rasch erstarrte und in kaltem Wasser schwer löslich war. Der Schmelzpunkt der getrockneten Krystalle war 87°, nach dem Behandeln mit heissem Wasser dagegen 187°; kein Zweifel, daß *Dimethylbernsteinsäure*, resp. deren *Anhydrid*, vorlag.

Als der Rest des Präparates in gleicher Weise behandelt wurde, war zwar ebenfalls der Schmelzpunkt der Säure bei 187° zu beobachten, die Analysen aber ergaben das folgende Resultat :

	0,1720 g gaben 0,2955 $\text{CO}_2$ und 0,0925 $\text{H}_2\text{O}$ .		
	0,1540 g " 0,2655 " " 0,0815 "		
	Berechnet für Dimethylbernsteinsäure $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	49,82	46,86	47,02
H	6,85	5,99	5,91
			Berechnet für Dimethyläthylenyltricarbonsäure $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6$
			44,21
			5,26.

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 449.

Da hiernach das überdestillirende *Dimethylbernsteinsäureanhydrid* noch kleine Mengen unzersetzter *Dimethyläthyltricarbonsäure* mit seinen Dämpfen mit übergerissen hatte, wurde die Säure noch einmal im Oelbad auf 190 bis 200° erhitzt, so lange noch Gasbläschen wahrnehmbar waren. Der erkaltete krystallinische Rückstand wurde in Aether gelöst, mit stark geglühter Potasche geschüttelt und durch Verdunsten des Aethers zur Krystallisation gebracht. Dabei schieden sich die charakteristischen Tafelchen des Anhydrids der *Dimethylbernsteinsäure* aus, welches constant bei 87° schmolz. Durch Lösen in heissem Wasser wurde daraus die Säure gewonnen, deren Eigenschaften unten angegeben sind.

**Analyse des Anhydrids :**

0,1230 g gaben 0,2526 CO<sub>2</sub> und 0,0709 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
C	56,25	56,01
H	6,25	6,40.

**Analyse der Dimethylbernsteinsäure :**

0,1140 gaben 0,2058 CO<sub>2</sub> und 0,0718 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C	49,32	49,23
H	6,85	7,00.

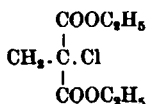
Symmetrische Substitutionsproducte des Acetylentetracarbonsäureesters waren seither noch auf zwei anderen Wegen erhalten worden; einmal durch Combination der Natrium- und der Chlorverbindung eines monosubstituirten Malonsäureesters und zweitens durch Zersetzung der betreffenden Natriumverbindungen durch Jod \*).

Wir erlauben uns im Folgenden zu zeigen, dafs auch diese beiden Methoden zur Synthese der *Dimethylbernstein-*

---

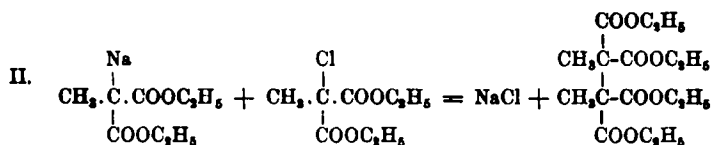
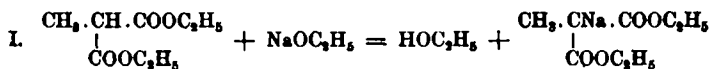
\*) C. A. Bischoff und C. Rach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2786.

säure zwar führen, aber sich nicht zur Darstellung größerer Mengen eignen. 80 g Malonsäureester wurden durch successive Einwirkung von Natriumäthylat und Jodmethyl nach bekannter Methode in *Methylmalonsäureester* verwandelt; die Ausbeute betrug nach wiederholter Destillation 56 g farblos zwischen 194 und 197° übergehenden Oeles. Von diesem Methylmalonsäureester wurde ein Theil in der Wärme mit Chlorgas behandelt, wobei anfangs eine beträchtliche Färbung von freierwerdendem Jod auftrat; dieses hatte sich demnach durch Destillation allein nicht entfernen lassen. Das Einleiten von Chlorgas wurde unterbrochen, als die anfangs reichlich auftretenden Nebel der entweichenden Salzsäure aufhörten und der Rückstand die grüne Farbe des absorbirten, nicht mehr umgesetzten Chlors zeigte. Durch Destillation wurden verschiedene Fractionen erhalten, von den die bedeutendste zwischen 226 und 230° übergegangen war. Da die Chlorbestimmungen noch nicht die für Chlormethylmalonsäureester verlangten Zahlen ergaben, wurde noch einmal Chlor eingeleitet. Trotz andauernder Erwärmung auf ungefähr 100° war keine erneute Salzsäureentwicklung zu bemerken. Der Siedepunkt erwies sich bei der Rectification ebenfalls nicht höher. Chlorbestimmungen ergaben 15,05 resp. 15,14 pC. Chlor, während die Formel :



17,03 pC. verlangt.

Da mithin eine weitere Reinigung des gechlorten Methylmalonsäureesters nicht zu erzielen war, ließen wir nach den der folgenden Gleichung entsprechenden Mengenverhältnissen die darin angegebenen Verbindungen auf einander einwirken :

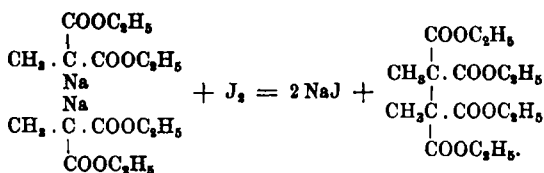


Sofort schied sich Kochsalz aus. Die neutrale Reaction auf Phenolphthaleinpapier trat erst nach zweitägigem Kochen am Rückflusskühler bei den in Arbeit genommenen 13 g Methylmalonsäureester ein. Aus dem Mengenverhältnisse der Producte ging unzweifelhaft hervor, daß der Proceß nicht quantitativ, wie früher bei ähnlichen Combinationen von Malonsäureesterderivaten beobachtet, der obigen Gleichung entsprach. Die Hauptmenge der im Vacuum oberhalb 200° übergegangenen Antheile destillirte bei der Rectification unter einem Druck von 100 mm zwischen 240 und 250°, betrug jedoch nur ungefähr 5 pC. der erwarteten Menge, während die weitaus bedeutendere Menge schon im Vacuum unterhalb 200°, dann an der Luft zwischen 190 und 205° überging. Danach hatte sich *Dimethylacetylentetracarbonsäureester*, welcher der Analyse nach sicher vorlag, in so geringer Menge gebildet, daß von weiterer Darstellung auf diesem Wege abgesehen werden mußte.

0,1087 g gaben 0,2204 CO<sub>2</sub> und 0,0750 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub>	Gefunden
C	55,39	55,30
H	7,51	7,66.

Die quantitativ verlaufende Umsetzung von Natriummalonsäureester zu Acetylentetracarbonsäureester durch ätherische Jodlösung legte es nahe, den im folgenden Schema angegebenen Versuch behufs Gewinnung größerer Mengen *Dimethylacetylentetracarbonsäureester* für aussichtsvoll zu erachten :



In der That wurde die der Gleichung entsprechende Jodmenge glatt entfärbt. Die durch Waschen mit Wasser vom Jodnatrium und Alkohol befreite ätherische Lösung des erwarteten Esters wurde durch Abdestilliren aus dem Wasserbad vom Aether befreit und dann unter einem Druck von 100 mm der fractionirten Destillation unterworfen; dabei gingen zwei Dritttheile der genannten Menge zwischen 155 und 165° über, der Rest zwischen 250 und 260°. Letzterer Antheil destillirte ohne Färbung und Gasentwicklung an der Luft zwischen 310 und 315° und erwies sich als der gesuchte *Dimethylacetylen-tetracarbonsäureester*.

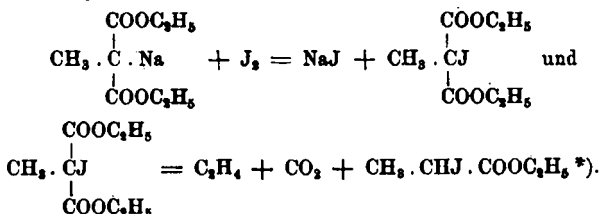
0,1125 g gaben 0,2280 CO<sub>2</sub> und 0,0784 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub>	Gefunden
C	55,49	55,37
H	7,51	7,74.

Ein Verseifungsversuch mit verdünnter Schwefelsäure ergab eine Säure, welche von Aether aufgenommen wurde und beim Destilliren ein rasch erstarrendes Destillat vom Schmelzpunkt 87° gab, welches sich als Anhydrid der Dimethylbernsteinsäure durch sein Aussehen und seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser documentirte.

Dafs auch bei diesem Verfahren die Ausbeute an Dimethylacetylentetracarbonsäureester eine relativ geringe war, fand einigermafsen seine Erklärung darin, dafs ein zweiter Körper auftrat, welcher in den niedriger siedenden Antheilen sich fand. Derselbe konnte indefs in Bezug auf seine Natur von uns nicht weiter aufgeklärt werden. An der Luft destillirte er unter sehr bedeutender Jodentwicklung bei 192 bis

198°. Auch die Destillation im luftverdünnten Raum ergab ein stark gefärbtes, zur Analyse untaugliches Präparat. Wir wollen indeß nicht versäumen die Vermuthung auszusprechen, daß hier möglicherweise der bis jetzt noch nie im reinen Zustand bekannt gewordene *α-Jodpropionsäureester* vorliegen kann. Der Siedepunkt, die leichte Zersetzlichkeit und die nach folgender Gleichung zu erklärende Bildung würden für diese Annahme sprechen :



Wir lassen nun in umstehender Tabelle eine *Zusammenstellung* der wichtigsten Angaben über die *Dimethylbernsteinsäure* folgen, soweit wir solchen in der uns zu Gebote stehenden Literatur begegneten.

An diese ohne weiteren Commentar verständliche Tabelle glauben wir die folgenden allgemeinen Bemerkungen anreihen zu müssen :

1) Der Schmelzpunkt der s. Dimethylbernsteinsäure ist nicht charakteristisch genug, um als Beweismoment zur Identificirung einer Verbindung mit genannter Säure gelten zu dürfen.

2) Charakteristisch ist die Fähigkeit der Säure, ein destillirbares Anhydrid zu bilden, welches einen bestimmten Schmelzpunkt besitzt und Krystalle darstellt, welche wohl- ausgebildete, zum Vergleich benutzbare Formen aufweisen.

3) *Reine* Pyrocinchonsäure liefert durch glatt verlaufende Reduction ausschliesslich s. Dimethylbernsteinsäure.

\*) Vgl. hierzu : M. Conrad u. C. A. Bischoff, diese *Annalen* **214**, 69.

Literaturangaben.	Bildungsweise der Dimethylbernsteinsäure.	Analysirte Derivate.	Eigenschaften der Säure.	Schmp.	Eigenschaften und Schmp. des Anhydrids.
I. J. Wislicenus, B. d. ch. Ges. <b>2</b> , 720. 1869.	$\alpha$ -Brompropionsäure und Silber.	Bleisalz.	Krystalle.	—	—
II. v. Hardmuth, diese Anal. <b>19</b> , 144. 1878.	Dimethylacetacidsäureester und KOH.	Säure, Silbersalz.	farbloser Syrup, bald krystallinisch erstarrend.	165 bis 167°	—
III. E. v. Meyer, J. f. pr. Ch. <b>[2]</b> <b>33</b> , 358. 1882.	Kyanäthin, Schwefelsäure u. Brom: „Bromöl“; dieses und Ammoniak.	Säure, Amid, saures Ammoniumsalz, Silber-, Kupfer-, Bleisalz.	aneinander gereihete Prismen; kugelige Aggregate.	Gegen 192°	—*)
IV. Weidel u. Briz, Monatshefte <b>3</b> , 612. 1882.	Pyrocinchonsäure (aus Cinchonsäure) und Natriumamalgam.	Säure, Calciumsalz, saures Ammoniumsalz.	aus Wasser: weisse, matte, kugelig geformte Krystalldrusen; aus Alkohol: glasglänzende trikline Nadeln (gemessen).	189°	—*)
V. Roser, Ber. d. d. ch. Ges. <b>15</b> , 2013. 1882.	Pyrocinchonsäure (aus Jodwasserstoff).	Säure.	mikroskopisch kleine Prismen.	190°	—*)

\*) Die Fähigkeit ein Anhydrid zu bilden, wurde gelegentlich der Schmelzpunktsbestimmung beobachtet.

Literaturangaben.	Bildungsweise der Dimethylbernsteinsäure.	Analysirte Derivate.	Eigenschaften der Säure.	Schmp.	Eigenschaften und Schmp. des Anhydrids.
VI. Otto u. Beckurts, Ber. d. d. chem. Ges. 10, 838. 1885.	Pyrocinchonsäureanhydrid (aus $\alpha$ -Dichlorpropionsäure) und Jodwasserstoff.	Säure, Calciumsalz, Strontiumsalz, Kupfer-, Bleisalz.	weisse, harte Prismen. Kleine, weisse, glanzlose Nadeln, häufig zu kugelförmigen Warzen vereinigt. Größere glänzende, anscheinend trikline Prismen.	193 bis 194°	186 bis 187°
VII. C. Rach, vorstehende Abhandlung 1885.	Pyrocinchonsäureanhydrid (aus Acetonsäureester und Natriumamalgam).	Säure, Anhydrid.	kleine, undeutliche, durchsichtige Prismen (aus Aether).	186 bis 187°	schöne vierseitige Tafeln (aus Aether).
VIII. C. A. Bischoff u. C. Rach, Ber. d. d. chem. Ges. 10, 1202. 1885.	Dimethylsuccinsäureester und KOH.	Säure.	kleine, undeutliche, meist warzenförmig gruppierte Prismen (aus Aether). Weisse harte Prismen (aus Wasser).	187 bis 188°	vierseitige Tafeln.
IX. Dieselben.	Dimethylacetylentetramethylcarbonäureester und KOH; auch $\text{SO}_2\text{H}_2$ .	Säure, Anhydrid.	ebenso	187°	ebenso
X. Dieselben.	Dimethyläthyltricarbonsäure durch Erhitzen.	Säure, Anhydrid, Calcium-, Silbersalz.	ebenso	186 bis 187°	ebenso
XI. R. Leuckart, Ber. d. d. chem. Ges. 10, 2846. 1885.	Dimethylacetylentetramethylcarbonäureester und Selsäure.	Säure, Anhydrid.	weisse, warzenförmig aggregierte Nadeln.	188 bis 189°	schöne irisierende Blättchen.



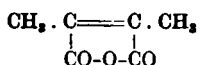
Danach muß die *Anordnung der Kohlenstoffatome in der Pyrocinchonsäure als aufgeklärt erachtet werden*, während der Beweis für die relative Stellung der Wasserstoffatome bisher ebensowenig als vollständig erbracht anzusehen ist, als wie dies bei den niedrigeren Gliedern der Reihe  $C_nH_{2n-1}(COOH)_2$  der Fall ist.

4) Eine Umlagerung der Dimethylbernsteinsäure in eine, nach der Theorie von der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs nicht mehr erklärbare *isomere* Substanz konnten wir nicht beobachten und müssen daher es Herrn Otto und Beckurts überlassen, die Aufklärung des merkwürdigen Falles zu bringen, welcher wir mit großem Interesse entgegensehen.

Durch das im Vorstehenden mitgetheilte thatsächliche Material glauben wir uns berechtigt, an dieser Stelle eine Auseinandersetzung unserer Ansichten über die Bildung der Pyrocinchonsäure zu geben. Wenn wir dabei verfolgen, in welcher Lage sich die in der Pyrocinchonsäure verbundenen Kohlenstoffatome in den Ausgangsmaterialien präexistirend finden, werden wir es allerdings nicht vermeiden können, das Gebiet der Hypothesen ab und zu mit in die Betrachtung zu ziehen. Wir bitten uns aber durch folgende zwei Gründe in dieser Hinsicht entschuldigen zu wollen. Einmal sind wir durch äußere Umstände nicht mehr im Stand, gemeinsam die betreffenden Arbeiten fortzusetzen und zweitens soll, wie wir am Schlufs bemerken werden, gezeigt werden, zu welchen Versuchen den Einen von uns die zu gebenden theoretischen Erörterungen veranlaßt haben, deren weitere Verfolgung er die Fachgenossen bittet ihm noch für einige Zeit zu überlassen.

In der vorhergehenden Abhandlung hat der Eine von uns den Beweis erbracht, daß aus dem *Dicarboxyvalerolacton* glatt neben Kohlensäure und Wasser das Anhydrid der Pyrocinchonsäure entsteht, für welche wir die Vertheilung der

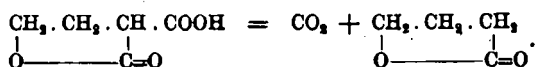
Wasserstoffatome unter Berücksichtigung der Oxydationsversuche Roser's symmetrisch annehmen :



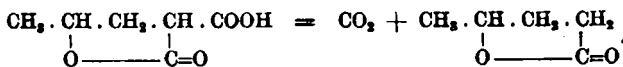
Da die so erhaltene *Pyrocinchonsäure* unzweifelhaft identisch ist mit der aus *Terpentin* und aus *Cinchonsäure* erhaltenen, so liegt es nahe, analoge Vorgänge als die Ursache der Bildung derselben Säure anzusehen. Wir schicken nun, um das später zu berührende Verhalten der mehrbasischen Lactonsäuren beim Erhitzen leicht verständlich erscheinen zu lassen, eine kurze Zusammenstellung der Spaltung einfacher Lactonsäuren voraus.

Bekanntlich gehen die *Malonsäure* und ihre Substitutionsproducte in der Hitze unter Abgabe von Kohlensäure in Derivate der *Fettsäurereihe* über. Ein analoges Verhalten zeigen die bis jetzt näher untersuchten Lactonsäuren, welche man als Malonsäurederivate auffassen kann, insofern COOH und CO an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind. Die Spaltungsproducte sind hier natürlich Lactone.

1) *Carbobutyrolactonsäure* \*),  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ , liefert *Butyrolacton* :



2) *Carbovalerolactonsäure* \*\*),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ , liefert *Valerolacton* :

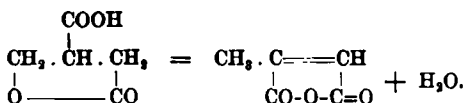


Anders verhalten sich die von der *Bernsteinsäure* ableitbaren Lactonsäuren :

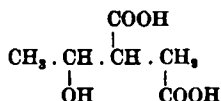
\*) Röder, diese Annalen **227**, 22.

\*\*) Hjelt, daselbst **216**, 54.

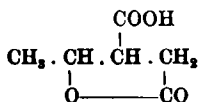
3) *Paraconsäure* \*),  $C_5H_6O_4$ , liefert *Citraconsäureanhydrid* \*\*):



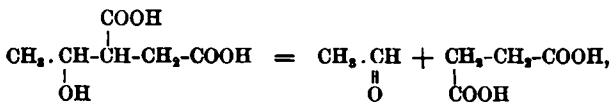
4) *Aethylidenhydratsuccinsäure* \*\*\*),  $C_6H_{10}O_5$ :



liefert zunächst eine Säure  $C_6H_8O_4$ :



als ein Oel, welches mit Wasser gekocht und entsprechend behandelt wieder Salze der Hydroxysäure  $C_6H_{10}O_5$  liefert. Wird dagegen stärker erhitzt, so entstehen in geringer Menge eine Säure vom Schmelzpunkt  $181^\circ$ , welche als *Bernsteinsäure* erkannt wurde, und eine in Aether leicht lösliche, glänzende, blätterige Krystalle darstellende Säure vom Schmelzpunkt  $65$  bis  $66^\circ$ . Während die Entstehung der *Bernsteinsäure* auf einen analogen Vorgang zurückgeführt werden muß, wie ihn Wislicenus und seine Schüler bei  $\beta$ -Oxysäuren kennen gelehrt haben, welche am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom keine Wasserstoffatome mehr besitzen:



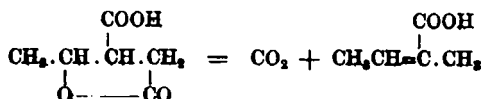
erscheint uns die zweite Substanz vom Schmelzpunkt  $65$  bis

\*) Beer, diese Annalen **216**, 90.

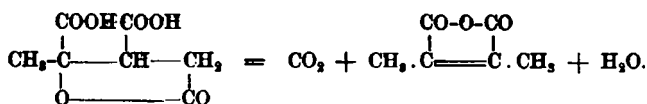
\*\*) Swarts, Zeitschr. f. Chemie 1867, 651.

\*\*\*) Gantter, Inauguraldissertation, Würzburg 1878 und Berichte der chem. Gesellschaft zu Würzburg **8**, 23.

66° höchst wahrscheinlich als *Tiglinsäure*, deren Schmelzpunkt \*) bei 64,5° liegt und deren Entstehung aus der Lactonsäure  $C_8H_8O_4$  :

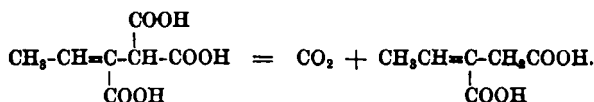


im Sinne dieses Schema's sich als eine Reaction darstellt, welcher die Bildung der *Pyrocinchonsäure* aus *Rach's Dicarboxyvalerolacton* genau entspricht :



Leider war Gantter nicht im Stande, bei der geringen Menge von Substanz, welche ihm zur Verfügung stand, die von uns als *Tiglinsäure* angesprochene Verbindung zu analysiren, sowie das Auftreten von Aldehyd und Kohlensäure mit Sicherheit nachzuweisen.

An dieser Stelle möge eine Bemerkung gestattet sein über die Versuche Hjelt's \*\*), aus der *Aethylidenäthenyltricarbonsäure* durch Kohlensäureabspaltung die *Aethylidenbernsteinsäure* darzustellen :



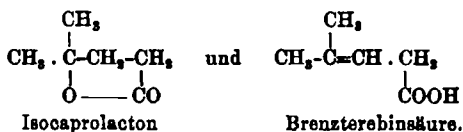
Es ist uns nämlich nicht unwahrscheinlich, dafs hierbei eine Umlagerung in die Lactonsäure eintreten kann, so dafs das gummiähnliche Product Hjelt's sehr wohl das nach Gantter nur langsam krystallisirende „Esteranhydrid der Aethylidenhydratsuccinsäure“, d. h. die folgende Lactonsäure :

\*) Kopp, diese Annalen 195, 84.

\*\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 2893.

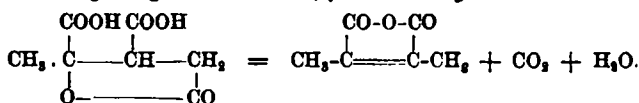


Die Spaltungsproducte beim Erhitzen sind hier :

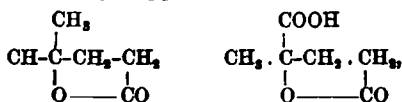


Unter den Oxydationsproducten des Terpentinsöls findet sich nun neben *Terebinsäure* auch *Pyrocinchonsäure* \*). Die Entstehung der letzteren Verbindung scheint uns in ungezwungener Weise folgendermaßen gedeutet werden zu können :

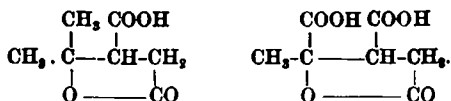
*Pyrocinchonsäure* entsteht nach dem in der vorhergehenden Abhandlung Mitgetheilten aus  $\beta\gamma$ -Dicarboxyvalerolacton :



Dieses *Dicarboxylacton* kann intermediär neben *Terebinsäure* durch weitergehende Oxydation auftreten. Wie *Isocapro lacton* \*\*) *Methyloxyglutarsäurelacton* liefert :



so auch *neben* \*\*\*) :



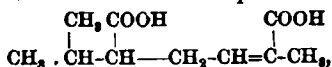
Die Spaltung des *Terebens* selbst würde dann durch folgendes Bild am besten veranschaulicht werden †) :

\*) Roser, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1318.

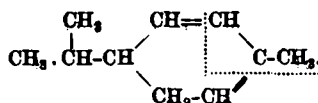
\*\*) Bredt, diese Annalen **208**, 64.

\*\*\*) Nach Geißler, diese Annalen **208**, 38, wird *Terebinsäure* selbst durch rauchende Salpetersäure nicht oxydirt.

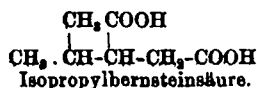
†) Vgl. hierzu Kekulé's Formel der *Camphersäure* :



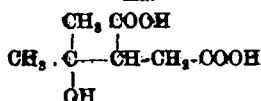
welche nach Kachler (diese Annalen **169**, 168) in der Kalischnmelze *Isopropylbernsteinsäure* liefert.



I.

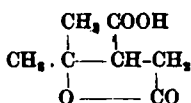


IIa.



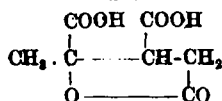
Diaterehinsäure,

daraus



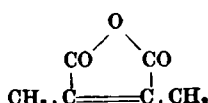
Terebinsäure

IIb.



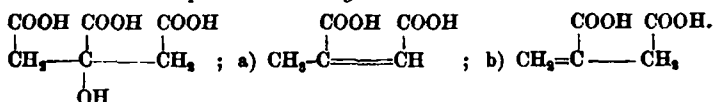
Rach's Lactonsäure,

daraus

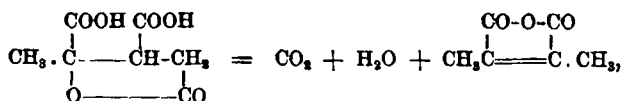


Pyrocinchonsäure.

Uebergehend zu dem Verhalten der dreibasischen Hydroxy-säuren erwähnen wir zunächst der Uebersicht wegen die bekannte Spaltung der *Citronensäure* in *Citraconsäure* und *Itaconsäure* resp. deren *Anhydride* :



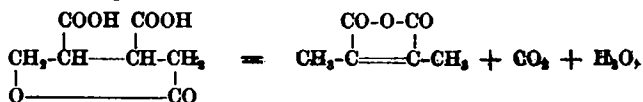
Mit den letzteren Säuren homolog erscheint die *Pyrocinchonsäure*, welche bis jetzt aus zwei dreibasischen Hydroxy-säuren, resp. aus deren zweibasischen Lactonsäuren erhalten wurde : einmal wie schon bemerkt aus  $\beta\gamma$ -Dicarboxyvalerolacton  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$  :



und zweitens aus der diesem isomeren *Cinchonsäure* \*)  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$ .

\*) Weidel, Monatshefte für Chemie 3, 608.

Fasst man nun das Verhalten der Lactonsäuren in der Hitze zusammen und berücksichtigt die möglichen Isomeriefälle, so bleibt für die Erklärung des letztgenannten Processes nur die eine Deutung :



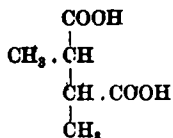
nach welcher die *Cinchonsäure* sich als das  $\delta$ -Lacton der *Hydroxy- $\alpha$ -Methyltricarbaldehylsäure* erweist.

Diese Formel der *Cinchonsäure* steht nun im schönsten Einklang mit den auf anderem Weg ermittelten Constitutionsformeln der einfacheren Cinchonin- und Chininabkömmlinge. Die von Weidel und Brix \*) angegebenen Formeln fallen von selbst jetzt weg, da die Auffassung der *Pyrocinchonsäure* als der einer 6 Kohlenstoffatome in normaler Kette enthaltenden Säure durch unsere Untersuchung unhaltbar geworden ist.

Die Entstehung der *Cinchonsäure* aus der stickstoffhaltigen *Cinchomeronsäure* erscheint nach unserer Deutung als die Umkehr der in neuester Zeit mehrfach beobachteten Bildungen von *Pyridinderivaten* durch Einwirkung von *Ammoniak* auf  $\delta$ -Lactonderivate \*\*).

Der Zusammenhang der Dimethylbernsteinsäure mit den successive abgebauten Derivaten des *Chinins* ergibt sich nun am klarsten aus folgender Zusammenstellung :

- 1) *Dimethylbernsteinsäure, Hydropyrocinchonsäure :*

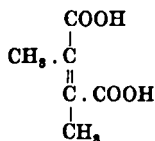


\*) Monatshefte für Chemie 3, 619.

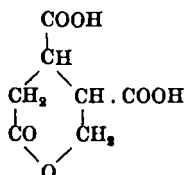
\*\*) Siehe v. Pechmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 2389 u. ff.



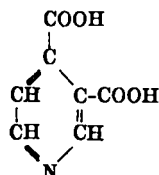
2) *Pyrocinchonsäure* (nur als Anhydrid bekannt), *Dimethylmaleinsäureanhydrid* :



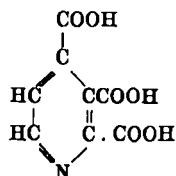
3) *Cinchonsäure*,  $\beta\gamma$ -Dicarboxy- $\delta$ -valerolacton :



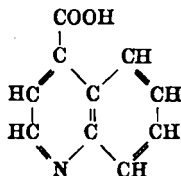
4) *Cinchomeronsäure*,  $\beta\gamma$ -Pyridindicarbonsäure :



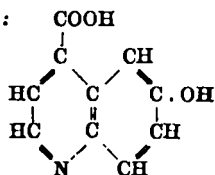
5) *Carboxycinchomeronsäure*,  $\alpha\beta\gamma$ -Pyridintricarbonsäure :



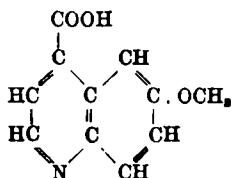
6) *Cinchonsäure*,  $\text{Py}\gamma$ -Chinolincarbonsäure :



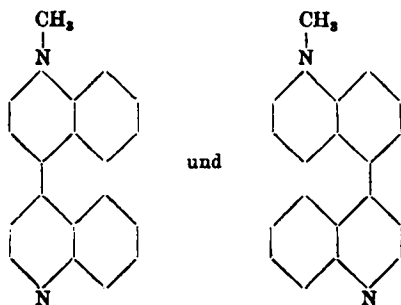
7) *Xanthochinsäure* :



8) *Chininsäure*\*) :



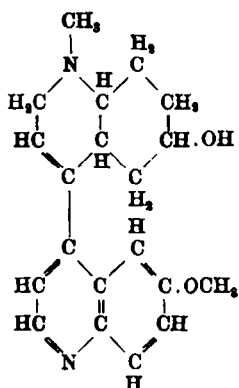
Während das seither durch die umfassenden Untersuchungen von W. Koenigs, Skraup, Hantsch, O. Fischer u. a. erbrachte Beobachtungsmaterial zu den soeben entwickelten Constitutionsformeln theilweise auch auf anderem Wege geführt hat, scheint die Zeit noch nicht gekommen, um eine befriedigende Beantwortung der sich unwillkürlich aufdrängenden Frage zu suchen : In welcher Weise ist das die Carboxylgruppe der Chininsäure liefernde Kohlenstoffatom im Chinin selbst gebunden? Gleichwohl deuten die meisten Beobachtungen, wie dies auch von anderer Seite\*\*) ausgesprochen wurde, darauf hin, einen zweiten und zwar am Stickstoffatom methylirten und hydrirten Chinolinrest im Cinchonin und Chinin anzunehmen. Sucht man sich nun eine Vorstellung zu machen, in welcher Weise die beiden Chinolinreste mit einander verbunden sind, so würden die folgenden Formeln als die am meisten symmetrisch gedachten zu berücksichtigen sein :



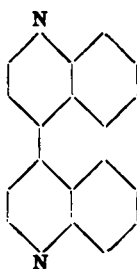
\*) Skraup, Monatshefte für Chemie 4, 699.

\*\*) Koenigs, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 1832; Laubheimer, Grundsätze der org. Chemie 841.

Nehmen wir nun an, auch die im *Chinin* vorhandene Hydroxylgruppe, deren Stellung noch nicht aufgeklärt ist, sei symmetrisch gebunden, so würde nach unserer Meinung die Spaltung des Chinins durch die folgende aufgelöste Formel am besten gedacht werden können :

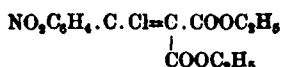


Dieser Formel liegt zu Grunde ein  $\gamma$ -*Dichinolylin* :



welches bis jetzt noch nicht mit Sicherheit bekannt ist. Wir haben nun Versuche zur Darstellung von Derivaten dieses Körpers begonnen. Zunächst glaubten wir einen der Synthesé des Chinolins nach der *Skraup'schen* Methode analogen Vorgang zur Gewinnung des  $\gamma$ -*Dichinolylins* benutzen zu können, indem wir Anilin, Nitrobenzol und Schwefelsäure unter mehrfach veränderten Verhältnissen auf *Mannit* einwirken ließen, sind aber bis jetzt zu keinem günstigen Resultat gekommen.

Aussichtsreicher erscheinen die Versuche mit einem neuerdings aus dem *Orthonitrobenzoylmalonsäureester* gewonnenen Chlorproduct, welches seiner Entstehung und Analyse zufolge die Zusammensetzung :



besitzt. Das Studium der Zersetzungsproducte dieses Körpers, insbesondere der durch reducirende Mittel, sowie durch moleculares Silber und ähnlich wirkende Agentien erreichbaren Derivate möchten wir uns im Anschluß an die oben gegebene Speculation noch für einige Zeit vorbehalten.

---

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der  
Universität Moscau.

(Eingelaufen den 18. März 1886.)

---

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe des kaukasi-  
schen Erdöls;  
von *Wl. Markownikoff*.

---

In meiner gemeinschaftlich mit Wl. Ogloblin veröffentlichten Arbeit \*), „Untersuchungen über das kaukasische Erdöl“ betitelt, bewiesen wir, daß einer der Hauptbestandtheile der von der Halbinsel Apscheron herstammenden Naphta, nämlich der bis 300° siedende Theil, aus Kohlenwasserstoffen  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  besteht, die von Beilstein und Kurbatoff und später von Schützenberger und Jonin für hexahydrogenisirte Homologe des Benzols angesehen wurden. Wir

---

\*) Journ. russ. chem. Ges. 15, 227 und 307.