

und liefert bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel $C_{20}H_{36}O_2$ übereinstimmen.

Die Dampfdichte der Substanz ist 153.

Ricinusölsäure giebt auf ähnliche Weise eine Säure, welche mit derselben Formel übereinstimmt und vielleicht mit der aus der sogenannten Leinölsäure gewonnenen Substanz identisch ist. Unsere Resultate veranlassen uns, der von Hagura und Friedreich¹⁾ ausgesprochenen Ansicht, die sogenannte Leinölsäure sei ein Gemisch von Säuren, uns anzuschließen.

Wir beabsichtigen, die aus den Säuren der trocknenden Oele zu erhaltenden Destillationsproducte weiter zu untersuchen.

Boston. U. S. A.

571. Robert Otto und Adelbert Rössing: Zur Kenntniss der bei der Reduction der Dimethylmaleinsäure und der $\alpha\alpha$ -Dichlordimethylbernsteinsäure entstehenden Butandicarbonsäuren.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 11. October.)

In den Abhandlungen: Zur Kenntniss der Pyrocinchonsäure (Dimethylmaleinsäure) und Dichloradipinsäure ($\alpha\alpha$ -Dichlordimethylbernsteinsäure) aus α -Dichlorpropionsäure, welche der Eine von uns gemeinschaftlich mit H. Beckurts im Jahre 1885 in diesen Berichten veröffentlicht hat²⁾, ist unter Anderm das Verhalten der einen wie der anderen jener Säuren gegen Reductionsmittel besprochen worden. Aus der Dimethylmaleinsäure wurden bei der Reduction mittelst Jodwasserstoff zwei Butandicarbonsäuren erhalten, von welchen die eine, schwerer lösliche, bei $193-194^\circ$ schmolz, die andere den Schmelzpunkt $118-120^\circ$ besass. Jene Säure, welche sich als identisch erwies mit der von uns nach dem Vorgange von J. Wislicenus aus α -Brompropionsäure und molekularem Silber erhaltenen krystallisirenden Säure, sowie mit der durch Reduction aus der Pyrocinchonsäure von W. Roser³⁾ mit Jodwasserstoff, von H. Weidel und R. Brix⁴⁾

¹⁾ Monatsh. für Chem. VIII, 164.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 826 u. 847.

³⁾ Diese Berichte XV, 2012.

⁴⁾ Sitzungsber. der mathemat.-naturw. Klasse der K. K. Akademie der Wissenschaften zu Wien, Jahrgang 1882, S. 337.

mittelst Natriumamalgam und von E. v. Meyer¹⁾ aus dem Kyanäthin erhaltenen Butandicarbonsäure, wurde als die symmetrische Dimethylbernsteinsäure angesprochen. Das zweite Reductionsproduct hielten Otto u. Beckurts für identisch mit der von Conrad und Bischoff als Aethylmethylmalonsäure beschriebenen Säure der Reihe der Butandicarbonsäuren²⁾.

Bei Anwendung von Natriumamalgam als Reductionsmittel entstand aus der Pyrocinchonsäure bei dem einen Versuche neben *s*-Dimethylbernsteinsäure eine Butandicarbonsäure in geringer Menge, welche bei 240—241° schmolz, bei dem zweiten ausser *s*-Dimethylbernsteinsäure nur eine kleine Menge der Butandicarbonsäure vom Schmelzpunkte 118—120°. Durch Behandlung mit Zink in wässriger Lösung lieferte die Dimethylmaleinsäure nur *s*-Dimethylbernsteinsäure.

Als Reductionsproducte der $\alpha\alpha$ -Dichlordimethylbernsteinsäure (der Säure, welche neben der Pyrocinchonsäure bei Einwirkung von molekularem Silber auf α -Dichlorpropionsäure entsteht, früher schlechtweg Dichloradipinsäure genannt) endlich resultirten *s*-Dimethylbernsteinsäure und die Butandicarbonsäure vom Schmp. 240—241°, falls zur Reduction Natriumamalgam in wässriger Lösung angewandt wurde. Bei Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure hingegen ergab sich aus der Dichloradipinsäure ausser *s*-Dimethylbernsteinsäure und einer sehr geringen Menge der Butandicarbonsäure vom Schmelzpunkte 118—120° eine bei 97—98° schmelzende Säure, von welcher wir annahmen, dass sie höchst wahrscheinlich identisch sei mit der von Tate³⁾ als Propylmalonsäure beschriebenen und bei 96° schmelzenden Verbindung.

Mittlerweile ist die *s*-Dimethylbernsteinsäure nun auch von C. Rach⁴⁾ durch Reduction der Pyrocinchonsäure und von C. A. Bischoff und C. Rach⁵⁾ u. A. aus der α - β -Dimethyläthylnitricarbonsäure und dem Dimethylacetyltetracarbonsäureester, sowie endlich von R. Leuckart⁶⁾ aus der Butenyltricarbonsäure dargestellt und namentlich auf ihr Verhalten in höherer Temperatur untersucht worden. Da die genannten Forscher dabei zu Resultaten gelangten, welche nicht völlig im Einklange standen mit denjenigen, zu welchen der Eine von uns auf Grund

¹⁾ Journal f. pract. Chemie (2), XXVI, 337.

²⁾ Ann.-Chem. Pharm. CCIV, 146.

³⁾ Inaugural-Dissertation, Würzburg 1879.

⁴⁾ Ueber die Einwirkung nascenter Blausäure auf den Acetbernsteinsäureester. Ann. chem. Pharm. CCXXXIV, 35.

⁵⁾ Ueber Hydropyrocinchonsäure (*s*-Dimethylbernsteinsäure). Ebendasselbst CCXXXIV, 54.

⁶⁾ Ueber symmetrische und unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure. Diese Berichte XVIII, 2344.

von ähnlichen Versuchen gelangt war, die er gemeinschaftlich mit Beckurts unter Anwendung von *s*-Dimethylbernsteinsäure aus Pyrocinchonsäure und Dichloradipinsäure angestellt hatte, und da hiernach in völligen Widersprüchen mit der Theorie zwei *s*-Dimethylbernsteinsäuren angenommen werden mussten, welche bei gleichen physikalischen Eigenschaften ein verschiedenes Verhalten bei höherer Temperatur zeigten, so schien eine Wiederholung der früheren Versuche angezeigt. Das zur Vornahme dieser dargestellte Material setzte uns in den Stand, auch andere in der früheren Arbeit über Dimethylmaleinsäure und Dichloradipinsäure enthaltene Angaben einer Prüfung zu unterziehen, sowie einige neue Versuche behufs weiterer Erforschung der Butandicarbonsäuren vorzunehmen. Wir beabsichtigten ursprünglich die Arbeit erst dann der Oeffentlichkeit zu übergeben, wenn durch dieselbe auch die Frage nach Zahl und Art der bei der Reduction der Pyrocinchonsäure und der Dichloradipinsäure entstehenden Butandicarbonsäuren wenigstens einigermaassen gelöst war; da aber dem Vernehmen nach der Gegenstand auch von anderer Seite in Angriff genommen worden ist, so schien es uns gerathen, mit der Veröffentlichung unserer bisherigen Versuchsergebnisse nicht länger zu zögern, zumal dieselben aus diesem oder jenem Grunde Interesse erregen dürften, auch wenn sie zum Theil von ihrem Abschluss noch mehr oder weniger entfernt sind, und dieser durch die Schwierigkeit des zu beschaffenden Materiales unliebsam in die Ferne gerückt wird.

1. Die bei 193—194° schmelzende Butandicarbonsäure.

Verhalten bei höherer Temperatur.

In der mehrfach erwähnten Abhandlung über Pyrocinchonsäure u. s. w. wurde angegeben, dass die Butandicarbonsäure, welche sich entweder allein oder in vorwiegender Menge aus jener Säure unter der Einwirkung von Reductionsmitteln bildete und auch als hervorragendstes Reductionsproduct der Dichloradipinsäure erhalten wurde, im Falle man sie in ein etwa auf 190° erhitztes Bad bringe, bei 193 bis 194° sich verflüssige, unter Wasserabspaltung in ihr Anhydrid übergehe, welches seinerseits bei 186—187° schmelze, und dass denselben Schmelzpunkt das nach dem Anschütz'schen Verfahren aus jener Säure mittelst Acetylchlorid dargestellte Anhydrid zeige. Neuere Versuche haben nun ergeben, dass sich bei jener Temperatur die in Rede stehende Butandicarbonsäure, wenn überhaupt, jedenfalls nur sehr langsam vollständig in ihr Anhydrid, vielleicht nur in eine Anhydrosäure verwandelt, dass aber die Anhydridbildung leicht auf dem Wege der Destillation eintritt, und dass das Product in völliger Uebereinstimmung mit den betreffenden Angaben von Bischoff und Rach bei 86—87° schmilzt, sowie aus wasserfreiem Aether in ansehnlichen

vierseitigen, höchst wahrscheinlich rhombischen Tafeln krystallisirt. Hiernach kann es nicht dem leisesten Zweifel mehr unterliegen, dass die frühere Annahme, wonach jene Butandicarbonsäure aus Pyrocinchonsäure und Dichloradipinsäure die symmetrische Dimethylbernsteinsäure:

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$
säure: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$, und identisch mit der Isoadipinsäure

von v. Meyer und der Hydropyrocinchonsäure von Rach sein sollte, die richtige ist. Nachdem wir durch grössere Mengen von Material in die Lage gesetzt wurden, die Verbindung durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und schliesslich aus Aether in den Zustand absoluter Reinheit überzuführen, ergab sich als Schmelzpunkt für dieselbe genau die Temperatur von 195° . Nicht die leiseste Menge der Säure schmolz darüber oder darunter, vorausgesetzt, dass, zur Verhütung von Anhydridbildung bei niederer Temperatur, die Probe bei dem Schmelzversuche in ein auf etwa 192° erwärmtes Bad hineingebracht wurde; anderenfalls traten die schon früher erwähnten Erscheinungen ein, welche den Schmelzpunkt mehr oder weniger beeinflussen, so dass wir wenigstens in annähernder Uebereinstimmung mit Bischoff und Rach diesen nicht gerade für ein zu empfehlendes Mittel zur Identitätsbestimmung der Verbindung halten können¹⁾.

Es ist ferner früher behauptet worden, dass sich die *s*-Dimethylbernsteinsäure einfach auf dem Wege des Erhitzens bis zur (vermeintlichen) Anhydridbildung und Aufnehmen des Productes in Wasser zum Theil in eine isomere Butandicarbonsäure verwandeln lasse, welche identisch sei mit der unter Umständen bei Reduction der Pyrocinchonsäure und auch der Dichloradipinsäure in geringer Menge entstehenden Butandicarbonsäure vom Schmelzpunkte 240 — 241° . Alle neueren Versuche, wobei die Dimethylbernsteinsäure sowohl bis zur Destillation, d. h. zur wirklichen Anhydridbildung, als auch in der früheren Weise, also nur bis zur vermeintlichen Bildung des Anhydrids erhitzt wurde, die *s*-Dimethylbernsteinsäure in die höher schmelzende Säure zu verwandeln, haben nur negative Resultate er-

¹⁾ Wir haben neuerdings nochmals aus reiner *s*-Dimethylbernsteinsäure das Bleisalz dargestellt, um womöglich den Widerspruch der früheren Angaben hinsichtlich des Wassergehaltes von Meyer und Otto und Beckurts zu beseitigen (a. a. O. 18, 841 und 852, Anmerkung 1). Leider aber vergeblich! Das durch Fällung bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte lufttrockene Salz verlor bis 150° 1.5 pCt. Wasser und war dann wasserfrei. Ein lufttrockenes Salz einer anderen Darstellung (die Fällung war lauwarm vorgenommen worden) enthielt 4.9 pCt. Wasser bei 120° und enthielt dann kein Krystallwasser mehr. Das Salz scheint auch hiernach mit wechselnden Mengen Wasser auftreten zu können.

geben. Und doch behauptet Beckurts, welcher früher die bezüglichen Versuche angestellt hat, ganz bestimmt, dass es ihm nicht einmal, sondern wiederholt, wenn auch nicht regelmässig, gelungen sei, jene partielle Umwandlung, und zwar unter Anwendung eines Präparates, welches eine Verunreinigung mit der höher schmelzenden Säure nicht hätte enthalten können, zu Stande zu bringen! Unter den von seinen damaligen Versuchen herrührenden Präparaten befand sich noch eine kleine Menge der Säure, die auf dem angegebenen Wege aus der *s*-Dimethylbernsteinsäure dargestellt sein soll. Die Säure, deren Schmelzpunkt genau bei 241° lag, wurde zum Ueberfluss noch einmal aus Wasser umkrystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0.2138 g gaben bei der Verbrennung 0.337 g Kohlensäure und 0.1305 g Wasser, entsprechend 49.37 pCt. Kohlenstoff und 6.77 pCt. Wasserstoff.

Da die Formel $C_6H_{10}O_4$ 49.31 pCt. Kohlenstoff und 6.85 pCt. Wasserstoff verlangt, und da auch der früher schon bestimmte Silbergehalt des Silbersalzes der Säure zu der Formel $C_6H_8Ag_2O_4$ stimmt, so unterliegt es keinem Zweifel, dass in der That hier eine bei 241° schmelzende Butandicarbonsäure vorliegt. Somit ständen wir denn in diesem Falle vor einem vorläufig nicht zu lösenden Räthsel!

Während Bischoff und Rach behaupten, dass das durch Erhitzen aus der *s*-Dimethylbernsteinsäure resultirende, bei 87° schmelzende Anhydrid durch Aufnahme in Wasser nur die symmetrische Dimethylbernsteinsäure regenerire, hat Leuckart¹⁾ angegeben, dass dabei ausser dieser Säure noch ein »scharf« bei $121-122^{\circ}$ schmelzender Körper entstehe. Dem ist in der That so!

Einige Gramm *s*-Dimethylbernsteinsäure, von deren Reinheit wir uns vorher durch Schmelzpunktsbestimmung überzeugt hatten, wurden der Destillation unterworfen, das Anhydrid, welches nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 86° schmolz, in Wasser gelöst, die Lösung einige Zeit bei Wasserbadwärme stehen gelassen und dann zur Krystallisation gebracht.

Es schied sich zunächst *s*-Dimethylbernsteinsäure, schliesslich aber, etwa die Hälfte des Reactionsproductes betragend, eine Verbindung aus, die nach ihren krystallographischen Eigenschaften und namentlich auch nach ihrem bei $119-121^{\circ}$ liegenden Schmelzpunkte nur identisch sein kann mit der Butandicarbonsäure von etwa gleichem Schmelzpunkte, welche in der früheren Arbeit über Pyrocinchonsäure als Aethylmethylmalonsäure angesprochen worden ist.

Ein zweiter, in gleicher Weise mit *s*-Dimethylbernsteinsäure, welche glatt zwischen $192-195^{\circ}$ schmolz, aber von einer anderen Darstellung herrührte, in derselben Weise wie der erste angestellter

¹⁾ A. a. O.

Versuch führte zu einem ähnlichen Resultate. Somit lässt sich die *s*-Dimethylbernsteinsäure durch Ueberführung in ihr Anhydrid und Aufnahme desselben in Wasser zum Theil in die bei 121° schmelzende Butandicarbonsäure verwandeln.

Verhalten gegen Acetylchlorid.

Behandelt man die *s*-Dimethylbernsteinsäure in gelinder Wärme mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid nach der Anschütz'schen Methode, so wird sie leicht und vollständig in ein Anhydrid verwandelt, welches aus Aether, worin es sich sehr reichlich löst, in kleinen rhombischen Tafeln krystallisirt. Diese Verbindung schmilzt keineswegs, wie das aus der *s*-Dimethylbernsteinsäure durch Destillation entstehende Anhydrid, bei 87°, sondern weit niedriger, bereits bei 38°, ist also isomer mit dem letzteren!

0.4044 g der Verbindung gaben bei der Verbrennung 0.834 g Kohlen- säure und 0.2307 g Wasser, entsprechend 56,24 pCt. Kohlenstoff und 6.33 pCt.

Wasser. Die Formel
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \end{array} \text{O} \text{ verlangt 56.25 pCt. Kohlenstoff und 6.25 pOt. Wasserstoff.}$$

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dass höchst interessanter Weise zwei isomere Anhydride der *s*-Dimethylbernsteinsäure existiren. Ueber den Grund der Verschiedenheit der beiden Verbindungen glauben wir uns aber theoretischer Speculationen so lange enthalten zu sollen, bis durch Erforschung der chemischen Reactionen, die wir uns vorbehalten, die dazu nöthigen Anhaltspunkte gewonnen sein werden. Für jetzt wollen wir nur noch erwähnen, dass das mittelst Acetylchlorid aus der *s*-Dimethylbernsteinsäure dargestellte Anhydrid zum Unterschiede von der isomeren Verbindung durch Behandlung mit Wasser lediglich die ursprüngliche, bei 195° schmelzende Säure regenerirt¹⁾.

Mit den krystallographischen Eigenschaften des bei 38° schmelzenden Anhydrids hat sich Hr. Dr. H. Vater, Privatdocent am Polytechnikum zu Dresden, beschäftigt und uns in dieser Hinsicht Nachstehendes gütigst mitgetheilt:

»Es lässt sich nur folgendes ermitteln: Die übersandten Krystalle sind sämmtlich hohl, und sind die Aussenwände derselben ungemein dünn. Im durchfallenden Licht unter dem Mikroskop erweist sich die anscheinend an sich farblose Substanz durch ein ungleichmässig ver-

¹⁾ Diese zwischen 194—195° schmelzende Säure wurde durch Destillation in bei 86° schmelzendes Anhydrid und dieses durch Aufnehmen in Wasser wieder in ein Gemenge von *s*-Dimethylbernsteinsäure und der Säure vom Schmelzpunkte 121—122° verwandelt, völlig übereinstimmend mit den Resultaten der oben besprochenen Versuche.

theiltes Pigment kaffeebraun gefärbt. Im auffallenden Licht ist die Substanz wegen der (mikroskopischen) Rauheit ihrer Oberfläche und ihres Reichthums an Poren weiss und matt. Drei besonders kleine, aber verhältnissmässig am besten ausgebildete Krystalle mit schwachem Glasglanz sind rhombisch umgrenzte Tafeln. Dieselben sind doppelbrechend und löschen unter dem Orthoskop diagonal aus. Der spitze Innenwinkel wurde zu 79.9° , 78.0° bzw. 83.9° gefunden. Eine bestimmte Deutung dieser rhombisch umgrenzten Flächen ist wegen der sehr mangelhaften Ausbildung der Krystalle nicht möglich.«

II. Die bei $118-120^{\circ}$ schmelzende Butandicarbonsäure.

Verhalten bei höherer Temperatur.

Dieses Reductionsproduct der Pyrocinchonsäure wie der Dichloradipinsäure wurde auf Grund seiner Krystallform, seines Schmelzpunktes und nach seinem Verhalten beim Erhitzen, von Otto und Beckurts für Aethylmethylmalonsäure gehalten. Diese beobachteten, dass sich dasselbe bei etwa 180° vergaste, und indem sie glaubten, dass dabei Zersetzung in Kohlensäure und Methyläthyllessigsäure stattfindet, identificirten sie es mit jener Säure. Neuere, mit grösseren Mengen Material exact ausgeführte Versuche haben nun unzweifelhaft ergeben, dass die in Rede stehende Säure beim Erhitzen auf jene Temperatur, ja selbst bei der Destillation, keine Kohlensäure abspaltet, sondern im wesentlichen unverändert bleibt, also nicht identisch mit der Aethylmethylmalonsäure von Bischoff sein kann.

Als z. B. einige Gramm der Säure etwa 2 Stunden auf 180° erhitzt waren, zeigte sich dieselbe, abgesehen von einer geringen Bräunung, die unter Auftreten eines an Caramel oder Pyrotraubensäure erinnernden Geruches sich vollzogen hatte¹⁾, nach dem Erkalten unverändert; der Schmelzpunkt der erstarrten Masse lag zwischen $110-118^{\circ}$, und aus der Lösung derselben in Wasser krystallisirte glatt bei 121° schmelzende Säure.

Dieses ist auch der Schmelzpunkt, der nach neueren Erfahrungen der reinen Säure zukommt. Auch die destillirte Säure erwies sich als unverändert. Da die Verbindung, über deren Constitution wir vor der Hand uns nicht zu äussern wagen, auch auf oben angegebenen Wege aus der Säure vom Schmelzpunkt 195° , der *s*-Dimethylbernsteinsäure, entsteht, so muss sie aber mit dieser nahe verwandt sein. Sie unterscheidet sich von letzterer auch durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser und namentlich durch ihre Krystallform, hierdurch so

¹⁾ Gasentwicklung zeigte sich nur beim Beginn des Erhitzens; diese beruht jedoch nicht auf dem Austritt von Kohlensäure, wie aus dem Verhalten gegen Kalkwasser entnommen werden konnte.

wesentlich, dass schon ein ungeübtes Auge in der Lage ist, die meist wohlausgebildeten, durchsichtigen, wasserhellen Krystalle derselben unter den weissen, opaken, undeutlichen (triklinen) Nadeln der höher schmelzenden Säure mit Leichtigkeit zu erkennen.

Hr. Dr. Vater theilt uns in Bezug auf die krystallographischen Eigenschaften der Säure Folgendes mit:

»Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0.92 : 1 : 0.76.$$



Die Krystalle (siehe Figur) sind nach der Makroaxe prismatisch entwickelt und zeigen nur folgende Flächen: $q = \bar{P} \propto (101)$, $b = \propto \bar{P} \propto (010)$, $m = \propto P (110)$ und $a = \propto \bar{P} \propto (100)$. Die dem unbewaffneten Auge wohlausgebildet erscheinenden Krystalle werden aus einer grösseren Anzahl subparalleler Individuen aufgebaut, weshalb die Winkelwerthe beträchtlichen Schwankungen unterworfen sind.

$$m : m = (\bar{1}10) : (110) = 84^\circ 56' \text{ (approx.)}$$

$$q : q = (\bar{1}01) : (101) = 79^\circ 19' \text{ (approx.)}$$

Sehr vollkommene Spaltbarkeit findet sich nach b , a und m , und nimmt die Vollkommenheit derselben in der Reihenfolge b , a , m in kaum merklichem Grade ab.

Die Substanz ist in chemisch reinem Zustande farblos. Einige der vorliegenden Krystalle haben eine farblose Kernform; im allgemeinen sind dieselben durch eine geringe Verunreinigung wachsgelb bis gelblich-braun gefärbt. Die Krystallflächen zeigen einen wachsähnlichen Glanz, die Spaltflächen schwachen Glasglanz.

Aus keiner der Spaltflächen tritt eine optische Axe in Luft aus. Bei Versuchen zur Herstellung von Präparaten in anderen Richtungen zerbröckelt die Substanz wegen der sehr vollkommenen Spaltbarkeit nach 4 Richtungen vollständig.

Bei der Elementaranalyse gaben 0.3013 g Substanz 0.5445 g Kohlensäure und 0.1838 g Wasser, entsprechend 49.23 pCt. Kohlenstoff und 6.80 pCt. Wasserstoff. Da die Formel $C_6H_{10}O_4$ 49.31 pCt. Kohlenstoff und 6.85 pCt. Wasserstoff verlangt und da der Metallgehalt des Silbersalzes der Säure nach früheren Mittheilungen mit der Formel $C_6H_8Ag_2O_4$ übereinstimmt, so unterliegt es keinem Zweifel, dass hier eine bislang nicht beschriebene Butandicarbonsäure vorliegt.

Verhalten gegen Acetylchlorid.

Es ist nun höchst bemerkenswerth, dass sich die Butandicarbonsäure vom Schmelzpunkt 121° , welche durch Erhitzen nicht anhydridisirt wird, mittelst Acetylchlorid leicht in ein Anhydrid verwandeln

lässt, dass dieses Anhydrid — nach mehrfachen Beobachtungen — bei 86—87° schmilzt, also bei derselben Temperatur wie das aus der *s*-Dimethylbernsteinsäure durch Erhitzen resultirende Anhydrid und auch anscheinend mit diesem gleiche Krystallform hat. Dennoch könnte es als identisch damit angesehen werden, wenn es sich nicht gegen Wasser verschieden von dem anderen Anhydride verhielte. Während nämlich das bei 87° schmelzende Anhydrid der *s*-Dimethylbernsteinsäure, wie wir oben zeigten, durch Wasser in ein Gemenge von *s*-Dimethylbernsteinsäure und die Butandicarbonsäure vom Schmelzpunkt 121° verwandelt wird, regenerirt das aus dieser Säure und Acetylchlorid erzeugte Anhydrid unter gleichen Bedingungen im wesentlichen nur die ursprüngliche Verbindung!!

Wir begnügen uns damit, einen der von uns angestellten Versuche zum Beweise für die Richtigkeit der Behauptungen kurz zu besprechen. Einige Gramm der bei 121° schmelzenden Butandicarbonsäure wurden mit einigen Kubikcentimetern Acetylchlorid im Oelbade 2 Stunden gelinde erwärmt. Die Lösung schied beim Verdunsten des überschüssigen Acetylchlorids u. s. w. grosse eisblumenartige Krystalle aus, die nach dem Pressen zwischen Papier aus ihrer Lösung in wasserfreiem Aether in 4seitigen Tafeln krystallisirten, die bei 86—87° glatt schmolzen und, in Wasser aufgenommen, bei sofortigem Verdunsten der Lösung ein Product gaben, von welchem der grösste Theil bei 120—121°, der Rest bis 125° schmolz. Nachdem dieselbe Lösung 12 Stunden bei gelinder Wärme verweilt hatte, gab sie eine Säure deren Schmelzpunkt glatt zwischen 127 und 129° lag ¹⁾.

Verhielt sich das aus *s*-Dimethylbernsteinsäure bei der Destillation entstehende Anhydrid gegen Wasser gleich dem aus der Butandicarbonsäure vom Schmelzpunkte 121° mittelst Acetylchlorid hervorgehenden, so dürfte man vielleicht annehmen, dass die beiden Säuren im Verhältnisse der Maleinsäure und Fumarsäure ständen.

Wir haben Hrn. Prof. Kloos hierselbst die beiden in Rede stehenden Anhydride zur krystallographischen Vergleichung übergeben und von diesem folgende Auskunft erhalten:

»Meiner Meinung nach ist die Krystallform der beiden Körper identisch. Bereits mit der Lupe erkennt man, dass die Aggregate in den Bechergläschen ²⁾ aus Tafeln von rhombischer Form bestehen, mit annähernd den gleichen Winkeln, wie die isolirten, grösseren

¹⁾ Bei einem zweiten Versuche regenerirte das mittelst Acetylchlorid erhaltene Anhydrid der Säure von Schmp. 121° nur bei dieser Temperatur schmelzende Säure. Die Lösung des Anhydrids war sofort nach der Darstellung etwa innerhalb 12 Stunden zur Verdunstung gebracht.

²⁾ Das aus *s*-Dimethylbernsteinsäure durch Erhitzen dargestellte Präparat enthaltend.

Krystalle zwischen den Uhrgläsern¹⁾. Die Tafeln sind nur kleiner und dünner. Bei Messung unter dem Mikroskope erhalte ich für beide Körper Winkel von 117—118° resp. 63—62°.

Die Tafeln löschen im polarisirten Lichte bei gekreuzten Nicols sämtlich parallel ihren Diagonalen aus, sind daher mit grösster Wahrscheinlichkeit, wenn auch nicht mit absoluter Gewissheit, rhombisch.

Eingehendere Untersuchungen habe ich noch nicht machen können, namentlich nicht in Bezug auf Axenbilder. Messungen der Winkel werden schwerlich ausführbar sein, da die Randflächen sehr schmal sind.

Es möge uns schliesslich gestattet sein, die beregten wesentlichsten Unterschiede der beiden Butandicarbonsäuren der besseren Uebersicht wegen tabellarisch zusammen zu stellen.

	Verhalten beim Erhitzen.	Verhalten gegen Acetylchlorid.
<i>s</i> -Dimethylbernsteinsäure. Schmp. 195°.	Giebt Anhydrid. Schmp. 87° (I.)	Giebt Anhydrid Schm. 38° (II.)
Butandicarbonsäure Schmp. 121°.	Bleibt unverändert.	Giebt Anhydrid Schmp. 87° (III.)

Verhalten der Anhydride gegen Wasser.

- I. Giebt *s*-Dimethylbernsteinsäure und Butandicarbonsäure vom Schmp. 121°.
- II. Giebt nur *s*-Dimethylbernsteinsäure.
- III. Giebt im Wesentlichen eine Butandicarbonsäure vom Schmp. 121°.

III. Zur Frage nach den Reductionsproducten der Dimethylmaleinsäure.

Rach hat die Vermuthung aufgestellt, dass in alkalischer Lösung (Natriumamalgam) die Reduction der Dimethylmaleinsäure unausführbar zu sein scheine. Er hat dabei offenbar übersehen, dass eine solche bereits von Otto und Beckurts ausgeführt und beschrieben war (s. oben). Durch Zink und Schwefelsäure reducirte Rach die Säure glatt zu *s*-Dimethylbernsteinsäure²⁾; auch uns hat es bei einem neuerdings mit 6 g Pyrocinchonsäure genau nach dem Vorgange von Rach angestellten Versuche nicht gelingen wollen, ausser jenen Reductionsproducten noch andere nachzuweisen. Schon durch Zink

¹⁾ Aus Butandicarbonsäure vom Schmp. 121° mittelst Acetylchlorids.

²⁾ Bischoff und Rach sagen: Reine Pyrocinchonsäure liefert durch glatt verlaufende Reduction ausschliesslich *s*-Dimethylbernsteinsäure. Was soll damit gesagt sein? Soll dadurch vielleicht die Behauptung, dass reine Pyrocinchonsäure mittelst Natriumamalgam auch noch andere Säuren liefere, in Zweifel gezogen werden?

allein wird übrigens die in Rede stehende Säure reducirt, und zwar nach den früheren Beobachtungen von Otto und Beckurts einzig und allein zu *s*-Dimethylbernsteinsäure¹⁾.

IV. Zur Frage nach den Reductionsproducten der $\alpha\alpha$ -Dichlordimethylbernsteinsäure (Dichloradipinsäure).

10 g chemisch reiner Dichloradipinsäure wurden in verdünnter wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Zink und Schwefelsäure so lange behandelt, bis das Reactionsproduct sich frei von Chlor erwies. Die Menge dieses betrug ungefähr 6 g. Die bei der fractionirten Krystallisation erhaltenen Antheile zeigten die folgenden Schmelzpunkte:

Fraction 1	. . .	Schmelzpunkt	192—195°
» 2	. . .	»	185—187°
» 3	. . .	»	185—222° !!
» 4	. . .	»	122—125°
» 5	. . .	»	98—125° ²⁾

Das Hauptreductionsproduct war das vom Schmelzpunkt 192—195; es gab bei einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 195° schmelzende *s*-Dimethylbernsteinsäure.

30 g chemisch reine Dichloradipinsäure wurden in Wasser mittelst Natriumamalgam reducirt. Die Gesamtmenge des aus der alkalischen Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure aufnehmbaren starren Reductionsproductes betrug auffallender Weise nur 9 g!

Die bei der fractionirten Krystallisation erhaltenen Antheile zeigten die folgenden Schmelzpunkte.

Fraction 1	. . .	Schmelzpunkt	195°
» 2	. . .	»	126—129°
» 3	. . .	»	120—126°
» 4	. . .	»	114—122° ³⁾
» 5	. . .	»	115—120°

Letztere erweicht aber schon unter 100° etwas.

¹⁾ In den Tabellen zu der mehrfach erwähnten Arbeit von Rach und Bischoff, welche die Angaben der Autoren über die *s*-Dimethylbernsteinsäure enthält, ist irrtümlicher Weise behauptet worden, dass diese Säure von Rach aus der Pyrocinchonsäure mittelst Natriumamalgam reducirt sei. Bei Anfertigung dieser Tabelle scheinen die Autoren auch übersehen zu haben, dass zuerst Otto und Beckurts eine in allen Eigenschaften mit der Butandicarbonsäure vom Schmelzpunkt 193—194° aus Pyrocinchonsäure und Dichloradipinsäure übereinstimmende Säure nach dem Vorgange von Wislicenus aus α -Brompropionsäure erhielten. Die Identität dieser Säure mit jenen gab aber für Otto und Beckurts ein entscheidendes Moment für die Beurtheilung der Constitution der letzteren ab. Deshalb hätte füglich dieser Beobachtung auch ein Platz in jener Tabelle gebührt.

²⁾ Ein kleiner Rest schmolz erst beim Erhitzen auf 185°.

³⁾ Ein sehr geringer Rest schmolz erst gegen 180°.

Nachschrift. Den geringen Rest der Butandicarbonsäure vom Schmelzpunkt 241° , welcher uns noch zur Verfügung stand, haben wir verwerthet, um ihn auf sein Verhalten gegen Acetylchlorid und bei der Destillation zu prüfen. Es hat sich dabei gezeigt, dass die Säure durch Erhitzen mit Acetylchlorid unter gewöhnlichem Druck keine, bei der Destillation eine nennenswerthe Veränderung nicht erleidet. Das aus Aether umkrystallisirte Destillationsproduct schmolz weitaus zum grössten Theil bei 240° , nur ein sehr geringer Theil zeigte bei etwa 190° eine Erweichung. Das aus Aether umkrystallisirte Product der Einwirkung von Acetylchlorid hingegen schmolz glatt bei 241° .

572. Georg Bender: Ueber die Einwirkung des Monochloracetessigäthers auf Phenylhydrazin.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 8. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in der Ueberschrift genannten Substanzen wirken äusserst heftig auf einander ein und liefern ein stark durch Schmierern verunreinigtes Reactionsproduct, wenn sie ohne Verdünnungsmittel zusammengebracht werden. Ich löste daher Phenylhydrazin (2 Moleküle) in viel Aether und liess den mit Aether verdünnten Chloracetessigäther (1 Molekül) langsam zu dieser Lösung tropfen. Es scheidet sich salzsaures Phenylhydrazin ab und der Aether hinterlässt nach dem Abdunsten einen prachtvoll krystallisirenden tiefrothen Körper, der grosse Aehnlichkeit mit Azobenzol besitzt. Nach der Analyse kommt ihm die Formel $C_{12}H_{14}N_2O_2$ zu.

Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
C 66.06	66.34 pCt.
H 6.42	6.65 „
N 12.85	12.84 „

und er ist daher nach folgender Gleichung entstanden:



Das rohe Product ist durch eine geringe Menge schmieriger Nebenproducte verunreinigt, die leicht durch einmaliges Krystallisiren aus heissem Spirit, in dem der Körper sehr leicht löslich ist, entfernt werden. Man erhält so prachtvoll lange rothe Nadeln, die bei 50.5°