

und *p*-Bromcumol<sup>1)</sup>). Was aber den Nitrirungsprocess anbetrifft, so kennt man zwar einen Fall, wo eine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe während des Nitrirungsprocesses stattgefunden hat, ohne dass die in Parastellung befindliche Gruppe davon berührt worden ist, es ist das der Uebergang der Cumenylacrylsäure beim Nitriren in die *o*-Nitropropylzimmtsäure. Dies zeigt nun freilich, dass die Verhältnisse solche sein können, dass die Behandlung mit rauchender Salpetersäure eine Umlagerung hervorruft, wenn die vorhandene Gruppe es besser mit der anderen Modification der Propylgruppe aushält, als mit der, welche zugegen ist.

Indessen gilt dies ganz gewiss nicht immer, denn bei der Nitri- rung der Propylbenzoësäure hat Körner nur die Nitropropylbenzoë- säure und keine Nitrocuminsäure erhalten, obwohl die Carboxylgruppe zur Bildung von Isopropyl stark prädisponirt. Nach meiner Meinung wirkt der Nitrirungsprocess nur dann befördernd auf die Umlagerung der Propylgruppe, wenn die Nitrogruppe Neigung hat, gerade in die Stelle, wo sich die Propylgruppe befindet, einzutreten, in welchem Falle sie ja störend auf die Configuration der Propylgruppe einwirken muss — und aus gewissen, bei einer anderen Gelegenheit zu entwickelnden Gründen wahrscheinlich auch nur dann, wenn eine Um- lagerung von Isopropyl in Propyl in Frage kommt.

Die Frage, ob die Acetogruppe eine Einwirkung auf die in der Parastellung vorhandene Propylgruppe ausübt, muss somit als noch offen betrachtet werden.

Upsala, Universitätslaboratorium, Juni 1888.

#### 418. M. Guthzeit und O. Dressel: Ueber Dicarboxylglutar- säureester.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich des Studiums der Wechselwirkung zwischen Chloro- form und Natriummalonsäureester, das der eine von uns in Gemein- schaft mit M. Conrad ausführte<sup>2)</sup>, wurde aus dem Dicarboxylglutacon- säureester mittels nascenten Wasserstoffs eine Säure von der Zusam- mensetzung  $\text{CH}(\text{COOH})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$  erhalten und als Dicarboxyl- glutarsäure bezeichnet.

<sup>1)</sup> Jacobsen, diese Berichte XII, 430.

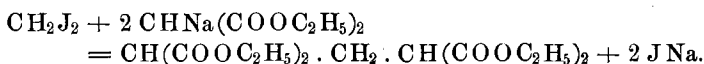
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 222, 249.

Analog der grossen Verwerthung, welche der Malonsäureester zu synthetischen Versuchen gefunden hat, versprach der Tetraäthylester obiger Säure, welchen man auch als Methylendimalonsäureester auffassen kann, ebenfalls ein dankbares Arbeitsgebiet zu bilden. Von diesem Gedanken ausgehend, beschäftigten wir uns seit längerer Zeit mit der Auffindung einer bequemen Gewinnungsmethode des genannten Esters.

Aus dem Dicarboxylglutaconsäureester gelang es uns durch mehrfach variirte Reductionsversuche in saurer Lösung direct den gewünschten Ester zu erhalten, doch waren die Ausbeuten noch wenig befriedigend und die Operationen langwierig und umständlich. Das Nähere über diese Versuche soll an anderer Stelle mitgetheilt werden.

Erst in letzter Zeit ist es uns gelungen, eine Methode zu finden, die es gestattet, den Dicarboxylglutarsäureester leicht in grösserer Menge herzustellen, so dass er als Ausgangsmaterial für synthetische Versuche dienen kann.

In äusserst glatter und leichter Weise setzt sich Methylenjodid im Sinne folgender Gleichung mit Natriummalonsäureester in alkoholischer Lösung um:



Die Ausbeute an reinem, bei 15 mm Druck ohne jede Zersetzung zwischen 200 und 203° siedendem Ester beträgt 70—80 pCt. der Theorie. Derselbe bildet ein ziemlich dickflüssiges, wasserhelles Oel vom spec. Gew. 1.116 bei 15°. Die Analysen gaben auf die Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_8$  stimmende Zahlen:

Berechnet:		Gefunden:	
C	54.22	53.80	54.09 pCt.
H	7.23	7.46	7.11 »

Bei der Verseifung mit heisser, concentrirter Kalilauge, Bereitung des unlöslichen Baryumsalzes, Zersetzung desselben mit der berechneten Menge Schwefelsäure und Verdunstenlassen des Filtrates bei Zimmertemperatur bildet sich Dicarboxylglutarsäure, die bei 168—170° unter Kohlensäureentwicklung schmilzt und schliesslich in Glutarsäure übergeht. Dadurch ist jeder Zweifel an der Constitution dieses Esters beseitigt.

Zu erwähnen ist, dass Perkin<sup>1)</sup> durch Condensation von Formaldehyd mit Malonsäureester einen Körper erhalten und als Propantetracarbonsäureester bezeichnet hat, welcher identisch mit Dicarboxylglutarsäureester ist. Ebenso hat Kleber<sup>2)</sup> bei seinem eingehenden Studium

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1055.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 246, 97.

der Einwirkung von Chlormethyläther auf Natriummalonsäureester neben anderen Producten eine mit der Dicarboxylglutarsäure identische Säure, welche er Methylendimalonsäure nennt, dargestellt, ihre Salze näher untersucht und auch den Tetraäthylester beschrieben, wobei er zugleich constatirt hat, dass derselbe in ätherischer Lösung 1 Atom Natrium aufnimmt, das sich durch Alkyle ersetzen lässt. Von einer weiteren Bearbeitung dieses Esters haben aber Kleber und Perkin abgesehen und uns in liebenswürdigster Weise das nähere Studium desselben überlassen. Wir hoffen, bald ausführlich über die Resultate berichten zu können, und veröffentlichen vorstehende kurze Mittheilung nur, um uns das Arbeitsgebiet für einige Zeit zu sichern.

Versuche über die Einwirkung von Methylenjodid auf substituirte Natriummalonsäureester sind gleichfalls von uns in Angriff genommen worden.

Leipzig. Universitätslaboratorium I.

#### 419. C. Schotten: Die Umwandlung des Piperidins in $\delta$ -Amidovaleriansäure und in Oxypiperidin.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 25. Juni vom Verfasser.)

An der Constitution des Piperidins als eines ringförmig angeordneten Pentamethylenimins wird heutzutage kaum Jemand noch zweifeln. Das Piperidin ist zu Pyridin oxydirt worden <sup>1)</sup>, es ist durch Reduction des Pyridins dargestellt worden <sup>2)</sup>, und es ist endlich aus Pentamethyldiamin durch Abspaltung von Ammoniak erhalten worden <sup>3)</sup>. Wenn ich trotzdem eine Untersuchung, welche vor Jahren <sup>4)</sup> in der Absicht angefangen wurde, einen Beitrag zur Kenntniss der Constitution des Piperidins zu liefern, fortgesetzt habe, so ist es deshalb geschehen, weil die eigenthümliche Art der Umsetzung, welche das Piperidin in den früher schon berührten und im Folgenden weiter ausgeführten Reactionen erleidet, und weil die bei dieser

<sup>1)</sup> Königs, diese Berichte XII, 2341; A. W. Hofmann, diese Berichte X, 984 u. XVI, 586; Schotten, diese Berichte XV, 427.

<sup>2)</sup> Ladenburg, diese Berichte XVII, 156 u. 388.

<sup>3)</sup> Ladenburg, diese Berichte XVIII, 2956 u. 3100.

<sup>4)</sup> Schotten, diese Berichte XVI, 643 u. XVII, 2544.