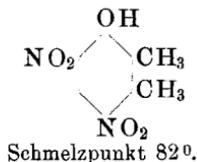
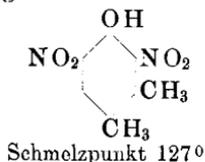


lässt sich wohl mit Sicherheit annehmen, dass den beiden Dinitroxylolen folgende Constitutionsformeln zukommen:



Die concentrirten Lösungen der Ammoniaksalze der beiden Dinitroxylenole geben mit Metallsalzen folgende Reactionen:

Dinitroxylenol. Schmp. 127°.		Dinitroxylenol. Schmp. 82°.
BaCl ₂	Goldgelbe Nadeln.	Orangegelbe Nadeln.
CuSO ₄	Hellgelbe Nadeln. (Erst nach einiger Zeit.)	Hellgelbe Nadeln.
CaCl ₂	Fast weisse Nadeln.	Goldgelbe Nadeln.
AgNO ₃	Brauner, pulveriger Niederschlag.	Orange farbiger Niederschlag.
Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	Kein Niederschlag.	Hellgelbe Nadeln.
ZnSO ₄	» »	» »
MnSO ₄	» »	» »
Cr ₂ (SO ₄) ₃	» »	(Erst nach einiger Zeit entstehend.) Weisses Pulver.

Die letzteren vier Salze bringen in der Lösung des Ammoniaksalzes des Dinitroxylenols, Schmelzpunkt 127°, keinen Niederschlag hervor, da das betreffende Salz schon ziemlich schwer löslich ist.

Mülhausen i/E. Chemie-Schule.

580. Nicolaus Zelinsky: Ueber die Producte der Einwirkung von Cyankalium auf α-Brompropionsäureester (einfache und bequeme Darstellungsweise der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren).

[Chemisches Laboratorium der Universität zu Odessa.]

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

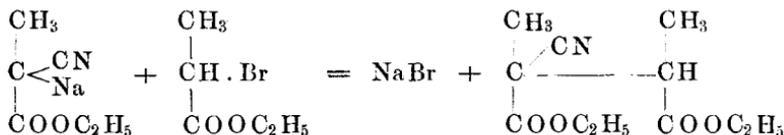
Mit dem Studium der Isomerieverhältnisse der Thiophendicarbonsäure weiter beschäftigt, bedurfte ich bedeutender Quantitäten von symmetrischer Dimethylbernsteinsäure, aus der ich wie bekannt¹⁾ nach der Volhard'schen Reaction ein ββ-Thioxen erhielt. Von allen

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1835.

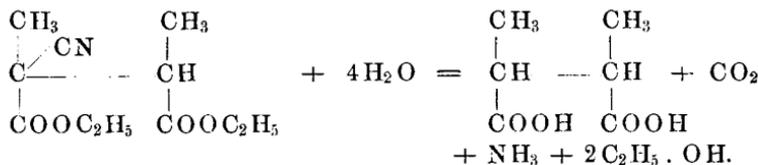
bis jetzt bekannten Methoden zur Darstellung von symmetrischer Dimethylbernsteinsäure erwies sich, wie zu erwarten war, die Bischoffsche¹⁾ Methode als die geeignetste, ausgehend von dem Malonsäureester, Natrium, α -Brompropionsäureester und Jodmethyl. Diese Methode führt allerdings schnell zum Ziele, aber sie giebt nicht vollkommen befriedigende Ausbeute, da die Einführung der Methylgruppe in monosubstituirte Malonsäureester bei weitem keine quantitative Reaction darstellt; ausserdem bedarf man bei dieser Methode einer bedeutenden Menge von theuerem Malonsäureester, was natürlich die Arbeit sehr erschwert.

In Folge des Gesagten war es für mich von grossem Interesse eine andere, wohlfeilere und bessere Ausbeute erzielende Methode zur Darstellung der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure auszuarbeiten. Meine Versuche haben mich zu gewünschten Resultaten geführt, die ich mitzutheilen mir erlaube.

In Anbetracht der elektronegativen Natur der Cyangruppe, die durch die Arbeiten Victor Meyer's²⁾ über Ersetzbarkeit des Wasserstoffs der Methylengruppe in Benzylcyanid erwiesen ist, wie auch durch die Arbeiten Haller's³⁾ über Cyanessigäther, war natürlich zu erwarten, dass der noch unbekannt α -Cyanpropionsäureester auch die Eigenschaft besitzen werde, den Wasserstoff der Gruppe $\cdot\dot{\text{C}}\text{H}\cdot\text{CN}$ durch Natrium zu ersetzen, und dann würde sich die Synthese der Dimethylbernsteinsäure, — von α -Cyanpropionsäureester, Natrium und α -Brompropionsäureester ausgehend, — durch folgende Reaction ausdrücken lassen:



Der auf diese Weise erhaltene Dimethylcyanbernsteinsäureester müsste bei Verseifung und Spaltung mit Salzsäure die symmetrische Dimethylbernsteinsäure liefern, gemäss folgender Gleichung:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 234, 54.

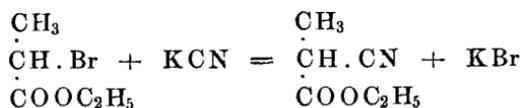
²⁾ Diese Berichte XX, 534, 2944; XXI, 1291, 1303.

³⁾ Compt. rend. 104, 1627.

Die Darstellung des α -Cyanpropionsäureesters und die Untersuchung seiner Eigenschaften zeigte, dass er wirklich zu den soeben angeführten Reactionen fähig ist, und dass neben dem α -Cyanpropionsäureester bei unmittelbarer Einwirkung von Cyankalium auf α -Brompropionsäureester sich auch in bedeutender Menge symmetrischer Dimethylcyanbernsteinsäureester bildet.

α -Cyanpropionsäureester und symmetrischer Dimethylcyanbernsteinsäureester.

Auf 258 g α -Brompropionsäureester wurde 96 g Cyankalium (96—98 pCt.) und 130 g absoluter Alkohol genommen. Cyankalium wird in geringem Ueberschuss, als nach der Gleichung



erforderlich ist, genommen. Die Einwirkung von Cyankalium auf den α -Brompropionsäureester wird unter folgenden Bedingungen ausgeführt. Fein zerriebenes Cyankalium wird in einem Kolben mit Alkohol übergossen und zu der auf diese Weise erhaltenen breiartigen Masse wird die ganze Menge α -Brompropionsäureester hinzugefügt. Das Cyankalium löst sich ziemlich leicht in der Mischung von Brompropionsäureester und Alkohol. Dann wurde die ganze Masse gegen sechs Stunden bei häufigem Umschütteln gekocht. Die Erhitzung wird am besten durch heisse Luft mit Hülfe des Babo'schen Trichters erzielt. Nach erfolgter Erhitzung stellt das Product der Reaction eine ziemlich dicke, gelblichgefärbte Flüssigkeit mit schwachem Blausäuregeruch dar. Wenn aber die Erhitzung auf dem Sandbade vorgenommen wurde, so war die Flüssigkeit dunkel gefärbt, hatte einen starken Blausäuregeruch und die Ausbeute an Cyanpropionsäureester war bedeutend geringer. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit abgesaugt und mit geringer Menge Alkohol gewaschen. Nach Hinzufügung von Wasser schied sich eine schwere ölige Schicht ab, welche einige Male mit Wasser gewaschen wurde. Das auf diese Weise gewonnene ölige Product wurde mit Hülfe des Dephlegmators fractionirt und dabei die folgenden Fractionen erhalten:

155—170° (Hauptmenge 160—165°)	37 g
170—180°	13.5 g
180—190°	5.5 »
190—195°	4 g
195—200°	18 »
200—240°	8 »
240—275° (ohne Dephlegmator)	61 »

Bei wiederholter Fractionirung wurden folgende drei Hauptfractionen erhalten:

155—170°	45 g
195—200°	27 »
240—275° (Hauptmenge 265—275°)	64 »
		136 g

Die zwischenliegenden Fractionen machten zusammen 6—7 g aus. Bei weiterer Untersuchung ergab sich, dass die Fraction (155—170°) der Hauptmenge nach α -Brompropionsäureester, die Fraction (195—200°) α -Cyanpropionsäureester, die Fraction (240—275°) symmetrischen Dimethylcyanbernsteinsäureester darstellt. Die Analyse der Fraction 195—197° ergab:

0.2352 g Substanz ergaben bei Verbrennung 0.487 g Kohlensäure und 0.1529 g Wasser.

0.1240 g Substanz ergaben bei Verbrennung 0.259 g Kohlensäure und 0.0834 g Wasser.

0.1444 g Substanz ergaben bei Verbrennung 13.6 ccm Stickstoff bei 757 mm Barometerstand und 23° C.

	Versuch			Theorie für $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \cdot \text{CN} \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$
	I.	II.	III.	
C	56.47	56.95	—	56.69 pCt.
H	7.22	7.47	—	7.08 »
N	—	—	10.6	11.00 »

Der α -Cyanpropionsäureester stellt eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit mit einem an die Nitrile erinnernden Geruch dar, welche bei 197—198° C. siedet. Bei Bestimmung des spec. Gewichts wurde erhalten:

Pyknometer + Aether	3.383	} bei 24.5° C.
» + Wasser	3.3232	
»	1.1291	

Demnach spec. Gewicht bei 24.5° C. = 1.0275.

Die Dampfdichtebestimmung nach der Methode von Victor Meyer ergab: 0.0552 g Substanz verdrängten 10.6 ccm Luft bei 24° C. und 749 mm Barometerstand.

	Versuch	Theorie für $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \cdot \text{CN} \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$
D	4.6	4.4

Die durch den Versuch etwas grösser erhaltene Dampfdichte, wie auch das etwas grössere spec. Gewicht, als nach der Theorie zu

erwarten war, lassen sich durch die in dem α -Cyanpropionsäureester enthaltene geringe Menge von α -Brompropionsäureester erklären, der durch die fractionirte Destillation sehr schwer zu beseitigen ist.

Die Untersuchung der Fraction (240—275°) ergab, dass sie fast ganz aus symmetrischem Dimethylcyanbernsteinsäureester bestand, der ohne Zersetzung bei 265—275° übergeht. Bei nochmaliger Fractionirung ergab er den Siedepunkt 272—273° C. Seinem Geruche nach erinnert er sehr an die Nitrile. Die Elementaranalyse ergab:

0.1831 g Substanz ergaben bei Verbrennung im Sauerstoffstrome 0.3888 g Kohlensäure und 0.1269 g Wasser.

0.1446 g Substanz ergaben bei Verbrennung im Sauerstoffstrome 0.3061 g Kohlensäure und 0.0978 g Wasser.

0.1611 g Substanz ergaben 9.6 ccm feuchten Stickstoff bei 25° C. und 750 mm Barometerstand.

	Versuch			Theorie
	I.	II.	III.	für $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \cdot \text{CN} \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$
C	57.90	57.73	—	58.15 pCt.
H	7.70	7.51	—	7.49 »
N	—	—	6.55	6.12 »

Specifisches Gewicht:

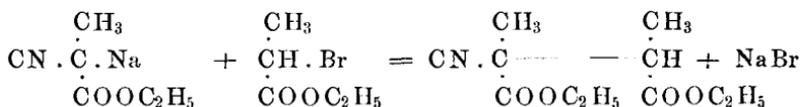
Gewicht des Pyknometers	1.197	} bei 24.5° C.
» » » + Wasser	2.5108	
» » » + Aether	2.5866	

Daraus ergibt sich das spec. Gewicht bei 24.5° C. zu 1.0577.

Das Verhalten des α -Cyanpropionsäureesters zu metallischem Natrium und Natriumalkoholat erinnert vollkommen an Malonsäureäther und Acetessigäther. Beim Eintragen des Natriums in die Lösung des α -Cyanpropionsäureesters in trockenem Benzol ist eine ziemlich energische Wasserstoffentwicklung wahrzunehmen, die nach einiger Zeit nachlässt, aber bald darauf wieder durch Erhitzung auf dem Wasserbade zu Tage tritt. Die erhaltene breiartige Masse wurde schnell abgesaugt, behufs Entfernung der Spuren von Natrium mit geringer Menge absolutem Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Natriumcyanpropionsäureester stellt eine sehr hygroskopische Substanz dar, die an der Luft schnell zerfliesst. Bei Bestimmung des Natriums in derselben wurde etwa 1 pCt. des Metalls mehr erhalten, als für den Natriumcyanpropionsäureester erforderlich ist. Weit besser und schneller geht die Ersetzung des Wasserstoffs durch Natrium im α -Cyanpropionsäureester bei Anwendung des Alkoholats.

Darstellung des symmetrischen Dimethylcyanbernsteinsäureesters aus Natriumcyanpropionsäureester und α -Brompropionsäureester.

Zur alkoholischen Lösung des Natriums (0.72 g) wurde allmählich α -Cyanpropionsäureester (4 g) hinzugesetzt und behufs Vermeidung starker Erhitzung wurde das Gemisch durch Wasser abgekühlt. Darauf wurde in kleinen Portionen α -Brompropionsäureester (5.6 g) zugesetzt; nach zwei, drei Minuten begann Natriumbromid sich abzuschneiden und die ganze Masse gerieth von selbst ins Sieden. Die Reaction dauerte nicht über zehn Minuten und nach Abkühlung zeigte die Flüssigkeit keine alkalische Reaction mehr. Die Ingredienzien wurden gemäss folgender Gleichung genommen:



Nach Entfernung des Alkohols wurde zu dem Product der Reaction Wasser hinzugefügt und die ölige Schicht mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether abgedunstet und so 5 g eines schweren Oeles erhalten, welches einer Destillation unterworfen wurde. Die Temperatur stieg schnell bis zu 269° und alles ging bei $269-275^\circ$ über. Wie dem Siedepunkte, so auch dem Geruche nach erinnert dies Oel an symmetrischen Dimethylcyanbernsteinsäureester. Die Stickstoffbestimmung bestätigte es.

0.1473 g Substanz gaben bei Verbrennung 8.2 ccm feuchten Stickstoff bei 25° C. und 757 mm Barometerstand.

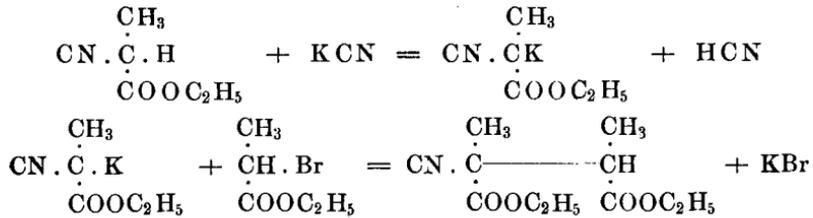
	Versuch	für	Theorie
		für	$\begin{array}{cc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \text{CN} \cdot \text{C} & \text{CH} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 & \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$
N	6.18		6.12 pCt.

So ist es leicht, den α -Cyanpropionsäureester fast quantitativ in symmetrischen Dimethylcyanbernsteinsäureester überzuführen und diesen letzteren, wie weiter unten nachgewiesen wird, in symmetrische Dimethylbernsteinsäure.

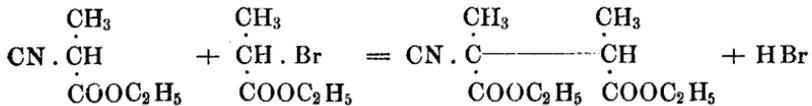
Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei Einwirkung von Cyankalium auf α -Brompropionsäureester zwei Hauptproducte der Reaction erhalten werden: α -Cyanpropionsäureester und symmetrischer Dimethylcyanbernsteinsäureester; den noch intact gebliebenen α -Brompropionsäureester kann man bei weiterer Behandlung mit Cyankalium wieder in vorerwähnte Producte überführen. Neben diesen Producten erhält man in sehr geringer Menge eine äusserst schöne krystallinische Substanz, welche Stickstoff enthält (gegen 18 pCt.). Bei Anwendung

grossen Ueberschusses von Cyankalium erhält man diese Substanz in etwas grösserer Menge. Gegenwärtig bin ich mit Hrn. stud. Bit-schichin beschäftigt die chemische Natur dieses eigenthümlichen Körpers aufzuklären; über die Resultate unserer Untersuchungen hoffen wir in Bälde berichten zu können.

Die Bildung des symmetrischen Dimethylcyanbernsteinsäureesters bei unmittelbarer Einwirkung des Cyankaliums auf α -Brompropion-säureester lässt sich am wahrscheinlichsten durch folgende Reactionen erklären:



oder:



Welche Reaction der Wirklichkeit entspricht, werden weitere Untersuchungen zeigen. Die Bildung ähnlicher Condensationsproducte bei Einwirkung von Cyankalium auf α -bromsubstituirtete Derivate scheint eine allgemeine Reaction zu sein. So hat z. B. Franchimont¹⁾ bei Einwirkung von Cyankalium auf Bromphenyleessigsäure statt der erwarteten Phenylmalonsäure Dibenzylidicarbonsäure erhalten. Reimer²⁾ weist auf die Bildung des Dicyanstilbens und Dicyandibenzyls aus Phenylbromacetonitril und Cyankalium hin, wobei er nicht erklärt, durch welche Reaction diese Producte entstehen.

Verhalten des symmetrischen Dimethylcyanbernsteinsäureesters beim Kochen mit Salzsäure.

Bei Erhitzung mit Salzsäure (1 Volum concentrirter Säure + 1 Volum Wasser) circa 6—8 Stunden war die Verseifung zu Ende. Nach dem Erkalten schied sich aus der Lösung in beträchtlicher Menge eine Krystallisation als undurchsichtige, matte und sehr feste kleine Nadeln ab, die für die symmetrische Dimethylbernsteinsäure charakteristisch sind. Diese Krystalle wurden von der Lösung abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Säure liegt

¹⁾ Diese Berichte V, 1048.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1802.

bei 192° C., wobei diese Säure, ein oder zwei Grad höher erhitzt, sofort Wasser abspaltet. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1131 g Substanz gaben bei Verbrennung 0.2032 g Kohlensäure und 0.0730 g Wasser.

	Versuch	Theorie für
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH} \text{---} \text{CH} \\ \quad \\ \text{COOH} \text{ COOH} \end{array}$
C	49.00	49.32 pCt.
H	7.17	6.85 »

Was das Filtrat anbelangt, so wurde es auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft, welche letzterer sich nach Abkühlung in eine Krystallmasse verwandelte, die noch eine geringe Menge irgend einer öligen Substanz enthielt. Die Krystalle wurden abgesaugt und bei Erwärmung in wenig Wasser gelöst. Nach Erkalten schieden sich in äusserst geringer Menge die matten Krystalle der schwer löslichen Säure (Schmelzpunkt 192°) ab. Durch Aether wurde aus der Lösung eine Säure entzogen, welche nach Entfernung des Aethers als farblose, reine Krystallmasse zurückblieb. Der Schmelzpunkt dieser Säure lag bei 117—118° C. Die Analyse ergab:

0.1421 g Substanz gaben bei Verbrennung 0.2579 g Kohlensäure und 0.0897 g Wasser.

	Versuch	Theorie für
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH} \text{---} \text{CH} \\ \quad \\ \text{COOH} \text{ COOH} \end{array}$
C	49.49	49.32 pCt.
H	7.01	6.85 »

Das Silbersalz dieser Säure wurde aus dem Ammoniumsalz durch doppelte Umsetzung mit salpetersaurem Silber erhalten und setzte sich als weisser krystallinischer Niederschlag ab, der in Wasser schwer löslich ist. Das Salz wurde gut mit Wasser gewaschen, getrocknet und analysirt.

0.2904 g Substanz gaben 0.1732 g Silber.

	Versuch	Theorie für
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH} \text{---} \text{CH} \\ \quad \\ \text{COOAg} \text{ COOAg} \end{array}$
Ag	59.64	59.92 pCt.

Diese niedrig schmelzende symmetrische Dimethylbernsteinsäure steigert bei wiederholter Krystallisation aus Wasser etwas ihren Schmelzpunkt. So erhält man bei langsamer Krystallisation der wässrigen Lösung schön ausgebildete, durchsichtige, prismatische Krystalle, die bei 123—124° schmelzen. Diese Temperatur muss

auch den eigentlichen Schmelzpunkt der in Wasser leicht löslichen symmetrischen Dimethylbernsteinsäure darstellen. Was die Ausbeute anbetrifft, so ist sie folgende: 115 g symmetrischer Dimethylcyanbernsteinsäureester gaben bei Verseifung mit Salzsäure gegen 30 g in Wasser schwer löslicher symmetrischer Dimethylbernsteinsäure und 18 g in Wasser leicht löslicher Säure; im Ganzen 48 g, was 65 pCt. der theoretischen Ausbeute beträgt.

Die Bildung beider isomerer symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren bei Verseifung des Productes mit Salzsäure, das durch directe Einwirkung von Cyankalium auf α -Brompropionsäureester entsteht, erscheint als sehr ergiebige Reaction, da man in bedeutender Quantität diese beiden interessanten Isomeren erhalten kann, wodurch das nähere Studium derselben sehr erleichtert wird. Allerdings kann nur eine ausführliche Untersuchung verschiedener Derivate dieser isomeren Säuren mit der Zeit die Frage über ihre Isomerie und ihr Verhältniss zu den Säuren lösen, die Otto und Beckurts und nachher Otto und Rössing¹⁾ bei Reduction der Pyrocinchonsäure und Dichloradipinsäure erhielten. Es unterliegt übrigens schon jetzt keinem Zweifel, dass die bei 193—194° schmelzende Butandicarbonsäure Otto's und Rössing's identisch ist mit der von mir aus α -Cyanpropionsäureester erhaltenen und auch mit der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 187—188°), die Bischoff durch Malonsäuresynthese erhalten hat. Was die bei 118—120° C. schmelzende und leicht lösliche Butandicarbonsäure Otto's und Rössing's betrifft, so unterscheidet sich diese Säure bezüglich des Schmelzpunktes von der leicht löslichen und bei 123—124° schmelzenden Säure, die ich, von α -Cyanpropionsäureester ausgehend, erhalten habe. Bischoff theilt unter anderem etwa vor einem Jahre in seiner Abhandlung »über symmetrische disubstituirte Bernsteinsäuren« mit, dass Voit bei Verseifung grosser Quantitäten von Dimethyläthyltricarbonsäureester in Einklang mit den Beobachtungen Leuckart's neben der hoch schmelzenden symmetrischen Dimethylbernsteinsäure auch eine niedrig schmelzende Säure (120°) erhielt, die sich mit der Butandicarbonsäure Otto's und Rössing's identisch erwies. Eine weitere Untersuchung Bischoff's und Voit's über die beiden von ihnen erhaltenen Säuren giebt es bis jetzt nicht. Im Sommer dieses Jahres publicirten Bischoff und Hjelt²⁾ eine recht interessante Abhandlung über symmetrische Diäthylbernsteinsäuren. Die Beobachtungen Bischoff's über das Verhalten der Diäthylbernsteinsäuren bei höherer Temperatur und den Uebergang einer Säure in die andere sind zum grössten Theil übereinstimmend mit den Beobachtungen, die ich an

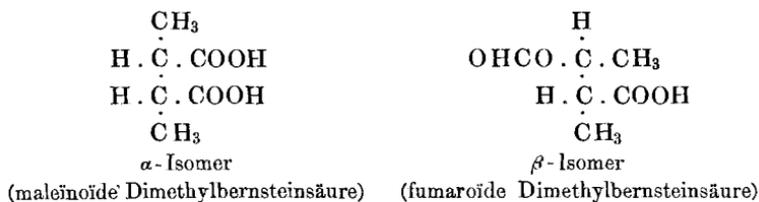
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 826, 847; XX, 2736.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2089, 2097, 2102; XX, 3078.

beiden isomeren symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren, welche bei Verseifung des symmetrischen Dimethylcyanbernsteinsäureesters erhalten wurden, gemacht habe.

Sich auf die analoge Structur der symmetrischen disubstituirten Bernsteinsäuren mit den Weinsäuren stützend, schlägt Bischoff vor, zum Unterschiede beider isomerer Säuren die hoch schmelzende und schwer lösliche Diäthylbernsteinsäure — Parasäure, die leicht lösliche und niedrig schmelzende — Antisäure zu nennen. Die nähere Analogie der symmetrischen disubstituirten Bernsteinsäuren mit den Weinsäuren ist wegen des Mangels an genügendem thatsächlichem Materiale noch nicht festgestellt, und daher scheint es mir bequemer zu sein, zur Unterscheidung der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren auf Grund ihrer Isomerie, die sehr an Fumarsäure und Maleinsäure erinnert, und ihrer Fähigkeit dasselbe Anhydrid bei Destillation zu bilden, die leicht lösliche und bei 123—124° C. schmelzende Säure »maleinoide« symmetrische Dimethylbernsteinsäure, die aber bei 192° schmelzende und schwer lösliche »fumaroide« symmetrische Dimethylbernsteinsäure zu nennen. Eine solche Bezeichnung giebt Adolf Baeyer¹⁾ zur Unterscheidung der beiden isomeren Hexahydroterephthalsäuren.

Victor Meyer und Karl Auwers²⁾ haben kürzlich durch ihre Untersuchung über die beiden isomeren Benzildioxime dargethan, dass einige gesättigte Verbindungen in zwei isomeren »stereochemischen Formeln« oder »Configurationen« vorkommen können. Beide Benzildioxime sind in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlich der Fumar- und Maleinsäure. Auf Grund dessen müssen sowohl die ungesättigten Moleküle der Fumar- und Maleinsäure, als auch die gesättigten Moleküle der beiden Benzildioxime und der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren, die viel Aehnliches in Bezug auf ihre chemische Natur besitzen, eine analoge Structur ihrer Moleküle haben. Somit wird die Isomerie der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren sich am wahrscheinlichsten durch folgende stereochemische Formeln ausdrücken lassen:



¹⁾ Ueber Constitution des Benzols. Ann. Chem. Pharm. 245, 131.

²⁾ Untersuchungen über die zweite van't Hoff'sche Hypothese. Diese Berichte XX, 784.

Verhalten der symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren bei höherer Temperatur.

Beim Erhitzen des bei 117—118° schmelzenden α -Isomeren (nach Umkrystallisiren aus Wasser steigt der Schmelzpunkt bis auf 123 bis 124°) steigt die Temperatur langsam bis zu 130° C., wobei Wasser übergeht, alsdann steigt die Temperatur rasch bis zu 234° C. und bei 234—235° geht ein öliges Product über, das in der Vorlage sogleich zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die Analyse dieses Productes zeigte, dass es ein ganz reines Anhydrid der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure darstellt.

0.2024 g Substanz gaben bei Verbrennung 0.4152 g Kohlensäure und 0.1136 g Wasser.

	Versuch	Theorie für $C_6H_8O_3$
C	55.94	56.25 pCt.
H	6.24	6.25 »

Dieses Anhydrid wurde in trockenem Aether gelöst und behufs Entfernung von Spuren der möglicherweise zurückgebliebenen Säure wurde die ätherische Lösung mit geglühter Potasche durchgeschüttelt und alsdann filtrirt; nach Entfernung des Aethers blieb eine krystallinische Masse in Gestalt kleiner Täfelchen, die einen Schmelzpunkt bei 87° ergaben. Auf diese Weise verliert die Säure (Schmelzpunkt 123—124°) bei Destillation Wasser und ergibt dasselbe Anhydrid, wie auch die hoch schmelzende (192°) symmetrische Dimethylbernsteinsäure, deren charakteristische Eigenschaft eine leichte Bildung des Anhydrids ist, das in Täfelchen krystallisirt und einen Schmelzpunkt bei 87° hat.

Einwirkung des Wassers auf Anhydrid der bei 123—124° schmelzenden Säure.

Zur Lösung der Frage, in welche Säure dieses Anhydrid bei Fixirung der Elemente des Wassers übergeht, wurde folgender Versuch angestellt: 0.4 g Anhydrid wurde mit 3 g Wasser im Probircylinder übergossen; beim Erwärmen schmolz das Anhydrid unter dem Wasser und löste sich vollständig beim Kochen im Laufe einer Minute. Beim Erkalten schieden sich keine Krystalle ab, und dieses zeigte schon, dass ein Uebergang in die hochschmelzende und schwer lösliche Säure nicht stattgefunden. Die wässrige Lösung wurde einige Mal mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Entfernung des Aethers blieb eine krystallinische Säure zurück, die den Schmelzpunkt 118—119° C. ergab. Auf diese Weise ergab das Anhydrid der bei 123—124° schmelzenden Säure bei Behandlung mit einer geringen Menge von Wasser und bei kurzer Erhitzung die ursprüngliche Säure. Aus 0.4 g Anhydrid wurde 0.431 g Säure er-

halten; die theoretische Ausbeute müsste 0.456 g ergeben haben. Bei langsamer Krystallisation der wässrigen Lösung dieser Säure erhält man schön ausgebildete prismatische Krystalle mit einem Schmelzpunkt 123—124° C.

Bei Destillation der hochschmelzenden symmetrischen Dimethylbernsteinsäure, die aus α -Cyanpropionsäureester erhalten wurde, ist auch eine Abspaltung des Wassers, wie zu erwarten war, und Bildung des Anhydrids zu bemerken, das bei 234—235° übergeht. Dieses Anhydrid, aus trockenem Aether umkrystallisirt, schmolz bei 86 bis 87° C.

0.1218 g Substanz gaben bei Verbrennung 0.2506 g Kohlensäure und 0.0711 g Wasser.

	Versuch	Theorie für $C_6H_8O_3$
C	56.11	56.25 pCt.
H	6.48	6.25 »

Zur Lösung der Frage, ob wirklich beide isomeren symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren dasselbe Anhydrid geben, wurde folgender Versuch gemacht: ungefähr gleiche Mengen von α - und β -Säure wurden in kleinen Kölbchen destillirt, und als die Temperatur bis auf 234° stieg, wurde das Anhydrid in kleine Bechergläschen, in denen sich Wasser befand, aufgefangen. In beiden Fällen wurde eine gleiche Menge Wasser genommen. Jeder Tropfen des Anhydrids erstarrte beim Fallen in's Wasser zu einer krystallinischen Masse. Beim Erhitzen gingen beide Anhydride, theilweise unter Wasser schmelzend, leicht in die Lösung über. Die Erhitzung mit Wasser dauerte in diesem Falle längere Zeit und zwar gegen 10—15 Minuten. Der Schmelzpunkt beider Anhydride unter Wasser lag bei ca. 71—72° C. Die wässrigen Lösungen ergaben nach Entfernung des Wassers über Schwefelsäure in beiden Fällen eine dem Aussehen nach gleichartige Krystallisation, die der Hauptmenge nach aus schön ausgebildeten, durchsichtigen, prismatischen Krystallen bestand, unter denen eine geringe Menge von kleinen, matten Krystallen zu bemerken war. Behufs Entfernung der letzteren wurde die Säure mit einer geringen Menge Wasser übergossen, wobei ein bedeutender Theil der Krystalle in Lösung überging; die kleinen, matten Krystalle aber erwiesen sich als schwer löslich und gaben einen Schmelzpunkt von 192° C. Bei der langsamen Krystallisation der wässrigen Lösung der leicht löslichen Säure wurden wieder schön ausgebildete Prismen mit einem Schmelzpunkte 123—124° erhalten; die weniger schön ausgebildeten Krystalle, die sich an den Wänden des Bechergläschens angesammelt hatten, schmolzen bei 120—121°.

Somit lässt sich die Schlussfolgerung machen, dass sowohl die α - als auch die β -symmetrische Dimethylbernsteinsäure bei Destillation dasselbe Anhydrid liefern, welches bei Behandlung mit Wasser in der

Hauptmasse die leicht lösliche und niedrig schmelzende ($123-124^0$) α -symmetrische Dimethylbernsteinsäure regenerirt; eine Bildung der β -symmetrischen Dimethylbernsteinsäure geht auch vor sich, aber in weit geringerer Menge, wenigstens bei den Bedingungen, unter denen der Versuch angestellt wurde (kurze Erhitzung und geringe Menge Wasser).

Bei Bestimmung des Schmelzpunktes ist folgender Unterschied zwischen den α - und β -symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren zu bemerken: die α -Säure kann weit über ihren Schmelzpunkt ($123-124^0$) erhitzt werden, und die Abspaltung des Wassers geht erst bei ca. 150^0 vor sich, während die β -Säure, bei 192^0 schmelzend, wie bekannt, sofort Wasser verliert. Auf Grund dessen ist es leicht anzunehmen, dass die β -Säure in Bezug auf die höhere Temperatur als eine weit beständigere Form erscheint, und deshalb halte ich auf Grund der vorhandenen Thatsachen die stereochemischen Formeln, die oben angeführt sind, für die wahrscheinlichsten.

Es ist sehr interessant zu untersuchen, in wiefern die Isomerie der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren in verschiedenen Derivaten sich äussern wird. Versuche nach dieser Richtung hin sind schon begonnen. Ich glaube, dass zur Aufklärung der chemischen Natur der isomeren symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren noch viel zu thun bevorsteht, und indem ich eine sehr bequeme und wohlfeile Methode zur Darstellung dieser Säuren mittheile, halte ich mich berechtigt, neben Bischoff und anderen Forschern, mich mit dieser Frage zu beschäftigen.

Odessa. Organisches Univers.-Labor. des Hrn. Prof. Werigo.

581. Wm. L. Dudley: Einige Modificationen in den Methoden der organischen Verbrennungsanalyse.

(Eingegangen am 3. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Die hier mitgetheilten Untersuchungen wurden in der Hoffnung unternommen, dass es gelingen möchte, die Methode der organischen Verbrennungsanalyse so zu modificiren, dass man dieselbe schneller und genauer ausführen kann.

Die für die Vorbereitung der Verbrennung nach den gewöhnlichen Methoden erforderliche Zeit ist viel grösser als die, welche die Operation selbst in Anspruch nimmt; der durch das Trocknen und Mischen der