

hervor. Die Existenz isomerer Natriumkaliumthiosulfate berechtigt die Thiosulfate mit den Sulfaten zu vergleichen, in welchen ein (extraradicales) Sauerstoffatom durch zweiwerthigen Schwefel ersetzt ist <sup>1)</sup>.

Noch bemerke ich, dass Hr. Dr. Alexander Schmidt, Privatdocent an der Universität, die krystallographischen Untersuchungen der oben beschriebenen Salze gütigst übernahm und dieselben demnächst veröffentlichen wird.

Meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. C. v. Than, spreche ich für seine freundlichen Unterstützungen hiermit meinen besten Dank aus.

Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Than in  
Budapest.

### 329. Carl Hell und M. Rothberg: Ueber eine neue Bildungsweise der unsymmetrischen Dimethylbernsteinsäure.

(Eingegangen am 3. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon im Jahre 1885 hatte der Eine von uns in Gemeinschaft mit L. Chasanowitsch Versuche über die Einwirkung des Cyankaliums auf Isobutylenbromid unternommen, um auf diese Weise zur Synthese der unsymmetrischen Dimethylbernsteinsäure zu gelangen, welche damals nur von Pinner<sup>2)</sup> aus dem durch Oxydation der Mesitylsäure mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung neben Dimethylmalonaminsäure entstehenden Dimethylsuccinimid beim Verseifen mit Kalilauge erhalten worden war. Es glückte uns in der That, eine kleine Menge einer gegen 134° schmelzenden Säure zu erhalten, welche allem Anschein nach die unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure war. Diese Versuche blieben jedoch damals unveröffentlicht, da die Menge der erhaltenen Krystalle zu unbedeutend war, um ausser dem Schmelzpunkt auch noch andere für die Zusammensetzung derselben nothwendige Anhaltspunkte zu gewinnen. Der Weggang des Hrn. Chasanowitsch aus dem hiesigen Laboratorium hat eine Wiederholung dieser Versuche in grösserem Maassstabe verhindert. Inzwischen wurde die unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure von Leuckart<sup>3)</sup> und später von Barnstein<sup>4)</sup> aus dem durch Einwirkung

<sup>1)</sup> Bunte, a. a. O., 648.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 583.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 2350.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 242, 126.

von  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester auf Natriummalonsäureester entstehenden Isobutenyltricarbonsäureester synthetisch dargestellt und fast zu gleicher Zeit zeigten Levy und Engländer<sup>1)</sup>, dass die aus dem Copaivabalsamöl gewonnene Dimethylbernsteinsäure identisch mit der nach dem Verfahren von Leuckart und Barnstein erhaltenen sei.

Ausser diesen sich unzweifelhaft auf die unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure beziehenden Angaben finden sich noch einige andere in der Literatur vor, welche gleichfalls die Bildung dieser Dimethylbernsteinsäure zum Gegenstand haben. So will Tate<sup>2)</sup> durch Einwirkung von  $\alpha$ -bromisobuttersaurem Aethyl auf Natracetessigester eine bei 74° schmelzende und beim Erhitzen in ein Anhydrid vom Schmelzpunkt 56° übergehende Säure erhalten haben, welche von ihm als unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure angesprochen wird. Ferner hat Grosser<sup>3)</sup> durch Behandeln des Corianderöls mit sehr verdünnter Permanganatlösung eine gummiartige erst nach langem Stehen über Schwefelsäure Spuren von Krystallisation zeigende Säure von der Zusammensetzung  $C_8H_{10}O_4$  erhalten, welche von demselben für Dimethylbernsteinsäure gehalten wird.

Nachdem wir in neuerer Zeit aus noch andern Gründen grössere Mengen von Isobutylen und dessen Bromid dargestellt hatten, sind wir auf die früheren Versuche zurückgekommen und haben uns namentlich auch darum bemüht, die ungemein geringe Ausbeute an dem erwarteten Nitril durch Modification des gewöhnlichen Verfahrens bei der Einwirkung des Cyankaliums auf das Isobutylenbromid zu einer besseren zu gestalten.

Zur Darstellung des Isobutylens bedienten wir uns des Verfahrens von Lermontoff<sup>4)</sup>. Je 200 g Isobutylalkohol und gewöhnliche englische Schwefelsäure, welche noch mit dem fünften Theil ihres Gewichts Wasser versetzt wurde, wurden in einem geräumigen Kolben mit trockenem Quarzsand oder zerstoßenem Glas gemischt und vorsichtig erhitzt, so lange noch eine Entwicklung von Isobutylen stattfand. Zu dem Rückstand im Kolben kann man aufs neue eine gleich grosse Menge des Isobutylalkohol- und Schwefelsäuregemisches hinzusetzen. Doch ist die Ausbeute an Isobutylen schon nicht mehr so ergiebig, als wenn die Mischung von Schwefelsäure und Isobutylalkohol mit frischem Sand erhitzt wird, und beim dritten und vierten Male ist die Menge des sich entwickelnden Isobutylens so gering, dass schon aus praktischen Gründen die Anwendung von frischem Sande nicht umgangen werden kann.

1) Ann. Chem. Pharm. 242, 189.

2) Inaugural-Dissertation, Würzburg 1880.

3) Diese Berichte XIV, 2501.

4) Ann. Chem. Pharm. 196, 107.

Auch die Art des Erhitzens ist für die Ausbeute an Isobutylen maassgebend. Nach unsern Beobachtungen entsteht dasselbe am reichlichsten, wenn man das Isobutylalkohol- und Schwefelsäuregemisch einige Zeit mit dem Sande zusammenstehen lässt, so dass es von demselben möglichst vollständig aufgesogen werden kann, und dann mit kleiner Flamme gelinde erhitzt. Steigert man schon anfangs die Temperatur zu stark, so wird die Ausbeute an Isobutylen viel geringer, und in die Vorlage destillirt viel unverändert gebliebener Isobutylalkohol und dessen Aether über.

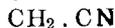
Das entwickelte Isobutylen wurde zunächst durch einen Kühler mit tubulirter Vorlage geleitet, in welcher sich die weniger flüchtigen Producte, Wasser, Polymere des Isobutylens, Isobutylalkohol, Isobutyläther und, worauf wir hier besonders aufmerksam machen wollen, eine nicht unbedeutende Menge von Aceton verdichteten; das Isobutylengas passirte hierauf zwei mit Natronlauge gefüllte Waschflaschen, um die noch beigemengte schweflige Säure zurückzuhalten, und wurde hierauf durch mehrere aus einem System von Kugeln bestehende und mit Brom gefüllte Absorptionsapparate hindurchgeführt, um daselbst in Isobutylenbromid übergeführt zu werden. Um den Rest des etwa unabsorbirt hindurchgehenden Isobutylens nicht verloren gehen zu lassen, und um sich und die Umgebung vor den mitgerissenen Bromdämpfen zu schützen, wurde das entweichende Gas in einer als Gasometer dienenden grossen Glasflasche aufgefangen, worin es durch längere Berührung mit überschüssigem Brom vollends in das Bromid verwandelt werden konnte.

Das durch Verbindung mit dem Brom entstandene Isobutylenbromid wird mit etwas Natronlauge gewaschen und dann im Wasserdampfstrom destillirt und das übergegangene farblose schwere Oel nach dem Trocknen über Chlorcalcium rectificirt. Es ging hierbei grösstentheils zwischen  $147-150^{\circ}$  über und verhielt sich auch in seinen sonstigen Eigenschaften den über das Isobutylenbromid vorhandenen Angaben entsprechend.

Um zunächst über den Einfluss der Temperatur bei der Umwandlung in das Isobutylencyanid Aufschluss zu erhalten, wurden durch Auflösen von käuflichen 96—98 procentigem Cyankalium in einem Gemisch von 2 Thln. Alkohol und 1 Thl. blausäurehaltigem Wasser und Zusatz der berechneten Menge von Isobutylenbromid zwei Portionen hergestellt, von welchen jede ungefähr 200g Isobutylenbromid enthielt. Die eine wurde sogleich im Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt, die andere dagegen nur bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Schon nach 2 bis 3 stündigem Erwärmen fing die erste Portion an sich zu bräunen, und nach anderthalb Tagen war das Gemisch ganz dunkelbraun geworden; gleichzeitig hatte sich eine beträchtliche Menge von Bromkalium ausgeschieden,

so dass an einer reichlichen Umsetzung des Bromids mit dem Cyankalium nicht zu zweifeln war. Die dunkelbraune Lösung wurde daher von dem ausgeschiedenen Bromkalium abgesaugt, der Alkohol auf dem Wasserbade schliesslich durch Erhitzen auf  $140^{\circ}$  abdestillirt, wobei noch kleine Mengen von unverändertem Bromid übergingen. Da ein mit einem Theil der dickflüssigen braunen Masse ausgeführter Versuch durch Erhitzen im Oelbad oder durch Ausschütteln mit Aether das Nitril zu isoliren, misslang, — unter starkem Schäumen tritt Zersetzung ein —, so wurde das übrige mit alkoholischem Kali so lange gekocht bis keine stärkere Ammoniakentwicklung mehr zu bemerken war, was nach etwa 10—12 Stunden der Fall war. Nach der Entfernung des Alkohols wurde der Rückstand mit Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterliess beim Verdunsten eine kleine Menge einer krystallinischen Säure, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt  $134^{\circ}$  besass. Die Menge derselben war jedoch so gering, dass sie nicht einmal zur Darstellung eines Silbersalzes genügte. Obgleich somit in diesem Falle fast die ganze Menge von 200 g Isobutylbromid mit dem Cyankalium sich umgesetzt hatte, war doch nur äusserst wenig Isobutylencyanid entstanden.

Die der Zimmertemperatur ausgesetzte Mischung des Isobutylbromids mit der alkoholisch-wässerigen Cyankaliumlösung fing erst in einigen Tagen sich zu bräunen an. Nach Verlauf von zwei Wochen war gleichfalls eine reichliche Ausscheidung von Bromkalium zu bemerken, und die Masse hatte eine braune wenn auch nicht so dunkle Farbe wie bei der erhitzten Portion angenommen. Nach dem Absaugen des abgeschiedenen Bromkaliums und Beseitigung des Alkohols durch schliessliches Erhitzen bis auf  $140^{\circ}$  wurde das Ganze mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt und der Aetherauszug mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine stark nach Blausäure riechende Flüssigkeit, die der fractionirten Destillation unterworfen, eine nicht unbeträchtliche Menge eines zwischen  $218—220^{\circ}$  übergehenden farblosen Oels ergab, welches seinem ganzen Verhalten nach aus dem Isobutylencyanid oder unsymmetrischen Dimethylsuccinonitril  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CN}$  bestand.



Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von einem an die Nitrile erinnernden Geruch, löst sich ziemlich reichlich in Wasser und ist specifisch leichter als dasselbe. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure im geschlossenen Rohr auf  $150^{\circ}$  wird es in Salmiak und unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure verwandelt, die sich der Lösung durch Aether entziehen lässt und beim Verdunsten des Aethers zunächst als dickes Oel hinterbleibt, das sich jedoch im Laufe von 24 Stunden in eine

compacte Krystallmasse verwandelt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig Wasser schmolz die gewonnene Säure zwischen 137 und 138<sup>o</sup> und zeigte somit fast genau den Schmelzpunkt, wie er von Pinner, Leuckart, Barnstein für die auf anderem Wege gewonnene Dimethylbernsteinsäure angegeben wird.

Die Elementaranalyse lieferte folgendes Resultat:

0.3750 g Substanz gaben 0.6690 g Kohlensäure und 0.2394 g Wasser, entsprechend 48.95 pCt. Kohlenstoff, 7.13 pCt. Wasserstoff, während die Formel  $C_6H_{10}O_4$  49.32 pCt. Kohlenstoff, 6.85 pCt. Wasserstoff verlangt.

Das als weisser Niederschlag sich ausscheidende Silbersalz hinterliess beim Glühen 59.97 pCt., statt 60.00 pCt. Silber.

Beim Erhitzen spaltet die Säure leicht Wasser ab und geht in ein Anhydrid über, das, wenn das Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern vorgenommen wird, als ölige allmählich erstarrende Tropfen an dem oberen Uhrglas sich verdichtet. Genauere Beobachtungen über die Temperatur, bei welcher die Wasserabspaltung stattfindet, ergaben, dass das Auftreten von Wassertröpfchen gleich nach dem Schmelzen der Säure wahrgenommen werden kann, und dass zwischen 165—170<sup>o</sup> der grösste Theil des Anhydrids gebildet ist.

Weitere Versuche mit der Dimethylbernsteinsäure anzustellen, haben wir unterlassen, da ihre wichtigeren Salze und sonstigen Derivate schon ziemlich vollständig untersucht worden sind und wir befürchten mussten, in das Arbeitsgebiet Anderer einzugreifen.

Die von uns gemachten Beobachtungen genügen jedoch einerseits vollständig, um die Identität der aus dem Isobutylbromid erhaltenen unsymmetrischen Dimethylbernsteinsäure mit der aus der Mesitylsäure, sowie aus dem Einwirkungsproduct des  $\alpha$ -bromisobuttersauren Aethyls auf Natriummalonsäureester erhaltenen zu erweisen. Andererseits lässt die Uebereinstimmung in den Eigenschaften der auf so verschiedenen Wegen gewonnenen Säure es in hohem Grade für wahrscheinlich erscheinen, dass im Gegensatz zu der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure und im Einklang mit unsern heutigen theoretischen Vorstellungen nur eine einzige Modification der unsymmetrischen Säure existirt. Die abweichenden Angaben von Tate bezüglich des Schmelzpunkts der von ihm aus  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester und Natracetessigester erhaltenen Säure lassen sich nur dadurch erklären, dass derselbe gar nicht die Dimethylbernsteinsäure in Händen gehabt hat. Der eine von uns hat schon vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit einem seiner Schüler diese Reaction gleichfalls untersucht, ohne jedoch die erwartete Verbindung zu erhalten. Es war ihm nur möglich, hierbei das Auftreten einer nicht unerheblichen Menge von Oxyisobuttersäure zu constatiren, welche, wie es der Schmelzpunkt vermuthen lässt, möglicherweise von Tate für die Dimethylbernsteinsäure gehalten wurde.

Die Ausbeute an dem Nitril und damit auch an der Dimethylbernsteinsäure selber ist jedoch, auch wenn man das Erhitzen vermeidet, eine sehr unbedeutende, und in so fern empfiehlt sich die von uns angewandte Methode bis jetzt noch nicht zur Darstellung grösserer Mengen dieser Säure. Wir haben uns zwar bemüht, durch Anwendung der leicht rein und krystallisirt zu erhaltenden Doppelcyanide, wie Quecksilberkaliumcyanid oder Silberkaliumcyanid, eine bessere Ausbeute zu erzielen, ohne dass jedoch diese Bemühungen von einem Erfolg begleitet gewesen wären. Als Ursache dieser schlechten Ausbeute ist theils die durch das Cyankalium veranlasste Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung des indifferenten Bromisobutylens, theils aber auch der von Victor Meyer zuerst in bestimmter Weise constatirte elektro-negative Charakter der organischen Cyanüre, der natürlich bei Verbindungen, welche zwei Cyangruppen im Molekül enthalten, in noch stärkerer Weise zum Vorschein kommt und unter vorübergehender Bildung von Metallderivaten das Auftreten höherer Condensationsproducte veranlasst, anzusehen.

Wir beabsichtigen, unsere Versuche in der angedeuteten Richtung fortzusetzen, und hoffen, unter Berücksichtigung des letzteren Umstandes bald zu befriedigenden Resultaten bezüglich der Darstellung der Nitrile von zweibasischen Säuren zu gelangen.

Stuttgart. Organisches Laboratorium des Polytechnikums,  
im Juni 1889.

---

### 330. Carl Hell und S. Twerdomedoff: Ueber das fette Oel von *Cyperus esculentus*.

(Eingegangen am 3. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Wurzelknollen von *Cyperus esculentus*, die sogenannten Erdmandeln, enthalten neben Zucker auch eine beträchtliche Menge von fettem Oel, das bis jetzt noch nicht näher untersucht zu sein scheint. Nachdem uns von befreundeter Seite eine grössere Quantität dieser Früchte zur Verfügung gestellt wurde, haben wir zunächst eine eingehende Untersuchung des fetten Oels derselben ausgeführt.

Zur Gewinnung des Oels wurden die gröblich zerstoßenen Früchte in einem grösseren Extractionsapparat mit leichtflüchtigem Petroläther vollständig extrahirt. Mehrere quantitativ ausgeführte Extraktionen ergaben im Mittel einen Fettgehalt von 27.1 pCt., was mit den früheren