

Die Spaltung des Körpers war offenbar in sehr complexer Weise verlaufen; eine Isolirung und Reindarstellung der einzelnen Producte war bei den zu Gebote stehenden Mengen nicht wohl durchführbar.

Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure.

Mit vollster Sicherheit wurde die Constitution des *i*-Benzyläthers und der Anhydroverbindung an ihrem Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure erkannt. Beide entwickelten nämlich beim Erhitzen mit dieser Säure bis auf 200° im Gegensatz zu dem α - und γ -Benzyläther keine Spur von Benzyljodid.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, befindet sich die Benzylgruppe in den beiden Substanzen, welche durch die Einwirkung des β -Benzylhydroxylamins auf das Benzil gebildet werden, in directer Bindung mit dem Stickstoffatom, kann also nicht wie aus dem α - und γ -Aether leicht abgespalten werden.

Bemerkt sei noch, dass auch jener Körper vom Schmelzpunkt ca. 175° (vergl. oben), der unter den gleichen Bedingungen entsteht, sich ebenso verhält.

Durch die mitgetheilten Versuche ist der Beweis geführt, dass die beiden Benzilmonoxime eine und dieselbe Oximidogruppe, $N = OH$, enthalten, und zwar mit derselben Sicherheit, mit welcher die verschiedene Structur der Oximidogruppen, $N-OH$ und $\begin{matrix} NH \\ \diagdown \\ O \end{matrix}$, in den beiden Benzaloximen erwiesen ist.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

380. Karl Auwers und Victor Meyer: Ueber Tetramethylbernsteinsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

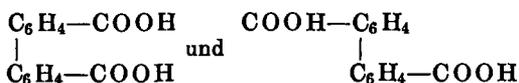
(Eingegangen am 12. Juli.)

Unsere bisherigen stereochemischen Untersuchungen sind sämtlich an Hydroxylaminderivaten ausgeführt, bei welchen abnorme Isomerien schon vielfach beobachtet worden sind. Da in Folge dieses Umstandes die von uns gezogenen Schlüsse nicht in gleichem Maasse für sicher gestellt gehalten werden, als wenn sie aus Versuchen mit Körpern anderer Gruppen abgeleitet wären, so haben wir seit langem

unser Augenmerk darauf gerichtet, ähnliche stereochemische Isomerien, wie die von uns in der Benzilreihe beobachteten, bei stickstofffreien Verbindungen aufzusuchen.

Es liegen auch bereits einige Beobachtungen vor, welche für das Vorhandensein derartiger Isomeriefälle sprechen.

Schon vor zwei Jahren erörterte Graebe¹⁾ die Frage, ob die beiden Formeln, welche man der *o*-Diphensäure beilegen kann:



identisch oder verschieden seien. Die von Graebe theoretisch nicht näher erörterte Fragestellung ist nach unserer Ansicht so zu fassen: sind die beiden, durch nur eine Valenz mit einander verbundenen Benzolreste frei drehbar gegen einander, oder sind sie es nicht. Im ersteren Falle kann es nur eine, im letzteren Falle mehrere Ortho-Diphensäuren geben. Nach dem bis jetzt vorliegenden Materiale muss die Frage im ersten Sinne beantwortet werden; aber Graebe hat inzwischen an einigen Abkömmlingen des Benzils sehr interessante Isomeriefälle beobachtet, welche sich nach den bisher herrschenden Ansichten nicht erklären lassen.

Derselbe²⁾ bemerkte nämlich, dass die Benzilorthocarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CO—C}_6\text{H}_4\text{—COOH}$ in zwei verschiedenen Modificationen auftritt, einer blendendweissen und einer schwefelgelben, von denen die erstere durch Erwärmen auf $115\text{—}125^\circ$ in die letztere umgewandelt wird. Aehnliche Erscheinungen treten nach demselben Forscher³⁾ auch bei den Derivaten der Benzilorthodicarbonsäure, der Diphtalylsäure, $\text{COOH—C}_6\text{H}_4\text{—CO—CO—C}_6\text{H}_4\text{—COOH}$, auf. Die freie Säure, sowie der Methyl ester, welchen man aus der Säure mit Methylalkohol und Salzsäure darstellen kann, sind nämlich farblos. Lässt man dagegen auf das Silbersalz der Säure Jodmethyl einwirken, so erhält man eine isomere gelbe Verbindung, welche einen anderen Schmelzpunkt besitzt als die ungefärbte. Durch Erhitzen mit Methylalkohol auf 200° wird der farblose Ester zum Theil in den gefärbten übergeführt.

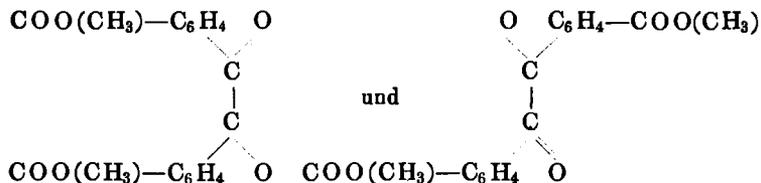
Man könnte — wie auch Graebe hervorhebt — hierbei an die Isomerieverhältnisse der Benziloxime denken, und die Verschiedenheit der beiden Säuren auf eine analoge stereochemische Isomerie derselben

¹⁾ Diese Berichte XX, 848.

²⁾ Graebe und Juillard, diese Berichte XXI, 2003.

³⁾ Graebe und Juillard, Ann. Chem. Pharm. 242, 248.

zurückführen. Die beiden Methyläther der Benzilorthodicarbonsäure z. B. würden dann ihren Ausdruck finden in den Formeln:



Diese von Graebe festgestellten Thatsachen verdienen höchste Beachtung, und wir erwarten mit Spannung seine weiteren Untersuchungen über den Gegenstand, von welchen völlige Klarheit über diese interessanten Verhältnisse zu erhoffen ist.

Auch in der Fettreihe giebt es eigenartige, hierher gehörige Isomeriefälle.

In erster Linie erscheint hier das Studium der Tetramethylbernsteinsäure interessant, welche nach Hell¹⁾ in zwei isomeren Modificationen besteht, während nach Le Bel — van't Hoff — Wislicenus für eine solche Säure nur eine einzige Form möglich erscheint. Auf die Wichtigkeit des Studiums dieser Säure hat jüngst auch Bischoff²⁾ hingewiesen.

Bezüglich der Existenz isomerer Tetramethylbernsteinsäuren liegt bisher nur ein Referat von wenigen Zeilen vor über einen Vortrag, welchen Hell vor 12 Jahren auf der Naturforscher-Versammlung zu München gehalten hat.

Nach Hell entsteht bei der Einwirkung von fein vertheiltem Silber auf α -Bromisobuttersäureäthylester neben grossen Mengen von Nebenproducten ein Gemisch zweier isomerer Tetramethylbernsteinsäureester, welche sich mit ungleicher Leichtigkeit verseifen lassen. Aus dem leichter verseifbaren Ester wurde von Hell eine Säure erhalten, welche bei 95° schmilzt und sich mit Wasserdämpfen nicht verflüchtigt. Der andere Ester dagegen lieferte ihm eine Säure, welche bei 146°^{0.5} schmilzt, sich mit Wasserdämpfen vollkommen überdestilliren lässt, und ein öliges Anhydrid bildet.

Ueber die Structur dieser beiden Säuren, ihr Moleculargewicht und chemisches Verhalten ist bisher gar nichts bekannt.

Wir haben eine eingehende Untersuchung dieser Säuren in Angriff genommen und dieselben zu diesem Zwecke in grossem Maassstabe darzustellen begonnen.

Wir erhielten in Uebereinstimmung mit den Angaben Hell's bei der Einwirkung metallischen Silbers auf α -Bromisobuttersäureäthyl-

¹⁾ Diese Berichte X, 2229.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2108.

ester zwei Säuren, von denen die eine mit Wasserdampf leicht flüchtig ist, die andere aber nicht, und welche beide die Zusammensetzung einer Tetramethylbernsteinsäure besitzen.

- I. 0.1903 g α -Säure gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.3870 g Kohlensäure und 0.1432 g Wasser.
- II. 0.1661 g α -Säure gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.3381 g Kohlensäure und 0.1232 g Wasser.
- III. 0.2113 g β -Säure gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.4279 g Kohlensäure und 0.1552 g Wasser.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_4$	Gefunden		β -Säure III.
		α -Säure I.	II.	
C	55.17	55.46	55.50	55.24 pCt.
H	8.05	8.36	8.24	8.16 »

Die Analysen schliessen die Annahme, dass eine der beiden Säuren eine ungesättigte, wasserstoffärmere Verbindung sei, völlig aus.

Den Schmelzpunkt der mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Säure, welche wir als β -Säure bezeichnen wollen, fanden wir übereinstimmend mit der Angabe von Hell bei 95°. Bei der anderen, der α -Säure, haben wir jedoch bei Präparaten verschiedener Darstellungen regelmässig einen bedeutend höheren Schmelzpunkt, nämlich etwa 190° beobachtet; eine Säure vom Schmelzpunkt 146°.5 haben wir niemals erhalten. Diese Verschiedenheit der Beobachtungen findet wahrscheinlich in Folgendem ihre Erklärung. Jener von Hell angegebene Schmelzpunkt bezieht sich vermuthlich auf das Product, welches man direct bei der Destillation mit Wasserdampf erhält. Dieses Product, eine weisse, krystallinische Masse, schmilzt nach unseren Beobachtungen bei etwa 150°, ist jedoch nicht die Säure selbst, sondern, wie aus der Unlöslichkeit in kalten Alkalien hervorgeht, wahrscheinlich ein Anhydrid. Erwärmt man diese Verbindung mit Alkali, so löst sie sich allmählich auf, und aus dieser Lösung wird nunmehr durch Mineralsäuren die Säure vom Schmelzpunkt 190° abgeschieden.

Von den Eigenschaften der beiden Säuren sei hier noch erwähnt, dass die hochschmelzende α -Säure bedeutend schwerer löslich in Wasser ist als die β -Verbindung. Erhitzt man die α -Säure für sich oder mit Wasserdampf, so tritt ein starker Geruch auf, der dem des Kamphers auffallend gleicht. Mit Acetylchlorid erwärmt liefern beide Säuren krystallisirte Producte, welche sich in kalter Soda nicht lösen, vermuthlich also Anhydride der Säuren darstellen. Kocht man diese Substanzen einen Augenblick mit Soda auf, so gehen sie in Lösung; durch Chlorwasserstoff werden die ursprünglichen Säuren wieder ausgefällt. Das aus der α -Säure erhaltene Product ist durch seine ausserordentliche Flüchtigkeit ausgezeichnet; schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt sich der Körper allmählich, rasch auf dem Wasser-

bade. Auch dieser Körper besitzt einen ausgesprochenen Kamphergeruch, und wahrscheinlich beruht das Auftreten dieses Geruches beim Erhitzen der Säure auf der Bildung des Anhydrids, da der Säure bei gewöhnlicher Temperatur dieser Geruch nicht eigen ist.

Ob dieses Product mit dem oben erwähnten, wie zu vermuthen, identisch ist, muss durch die weitere Untersuchung festgestellt werden.

Die mitgetheilten Eigenschaften lassen erkennen, dass die hochschmelzende Säure gänzlich verschieden ist von der isomeren *Para*-*s*-Diäthylbernsteinsäure, welche bei derselben Temperatur schmilzt¹⁾, denn letztere ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig²⁾ und liefert mit Acetylchlorid ein öliges Anhydrid.

Auf unsere Bitte hat Hr. Prof. Ostwald die elektrische Leitfähigkeit beider Säuren, sowie ihrer Natriumsalze, bestimmen lassen, wofür wir demselben, sowie Hrn. Bethmann, der die Bestimmungen auszuführen die Güte gehabt hat, zu bestem Danke verpflichtet sind. Die Messungen ergaben, dass die freien Säuren einen sehr bemerkenswerthen Unterschied in ihrer Leitfähigkeit zeigen; jedoch geht aus dem Verhalten ihrer Natriumsalze hervor, dass beide Säuren echte Dicarbonsäuren sind.

Wir hoffen durch eine eingehende Untersuchung dieser interessanten Säuren entscheiden zu können, ob dieselben von gleicher oder verschiedener chemischer Structur sind, und welche Constitution für dieselben angenommen werden muss.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

381. W. Lash Miller: Ueber freie Dioxyweinsäure.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Die Dioxyweinsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, welche durch Kekulé's Untersuchung, sowie durch die von ihr derivirenden Farbstoffe, die Tartrazine, ein erhöhtes Interesse gewonnen hat, ist bisher nur in Gestalt von Salzen oder in Lösung bekannt. Bei Gelegenheit einer Untersuchung über diese Säure machten die Hrn. K. Auwers und Victor Meyer die Beobachtung, dass sich auch die freie Säure

¹⁾ Bischoff und Hjelt, diese Berichte XXI, 2098.

²⁾ Hell und Mühlhäuser, diese Berichte XIII, 1479.