

Das Amid krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen glänzenden Schuppen vom Schmelzpunkte 239°.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8JSO_2NH_2$
J	37.94	38.09 pCt.
N	4.33	4.22 »

Zuletzt erlaube ich mir, die in einer vorigen Mittheilung¹⁾ aufgestellte Tabelle über die Schmelzpunkte von den Derivaten der 1.5-Halogennaphtalinsulfonsäuren zu vervollständigen:

1.5-Naphtalinsulfonsäure	Chlor-	Brom-	Jod-	Fluor-
Chlorid	95°	95°	114°	123°
Bromid	110°	116°	153°	145°
Amid	226°	232°	239°	197°
Methylester	—	77°	59°	118°
Aethylester	46°	51°	74°	79°
Normaler Propylester	—	57°	67°	—
Isopropylester	—	74°	90°	—
$C_{10}H_8 \begin{matrix} Cl \\ R \end{matrix}$	107°	115°	—	32°

Upsala. Universitäts-Laboratorium.

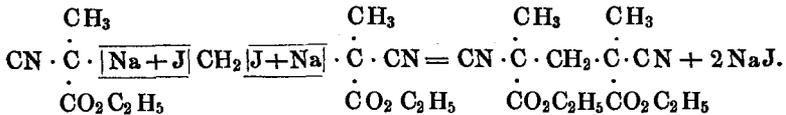
503. Nicolaus Zelinsky: Ueber zwei isomere symmetrische Dimethylglutarsäuren.

(Eingegangen am 30. October.)

Die Frage über die Isomerie der gesättigten Verbindungen, die structuridentisch sind, gewinnt immer mehr an Interesse. Zu solchen Verbindungen gehören unter anderem die symmetrisch substituirten Bernsteinsäuren, Hydro- und Isohydrobenzöine und andere. Die Structur dieser Verbindungen wird durch eine symmetrische Formel mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, die unmittelbar verbunden sind, ausgedrückt. Vom theoretischen Standpunkte aus erschien es mir von einigem Interesse zu sein, eine solche Verbindung auf syn-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1845.

thetischem Wege durchzuführen, die eine symmetrische Formel mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen darstellend sich von den oben erwähnten Verbindungen dadurch unterschieden, dass die asymmetrischen Kohlenstoffatome nicht unmittelbar verbunden, sondern zwischen ihnen, angenommen, eine oder mehrere Methylengruppen vorhanden wären. Demnach bestand die Frage darin, ob eine unmittelbare Verbindung der asymmetrischen Kohlenstoffatome durchaus nothwendig sei, damit die gleichartig construirten chemischen Moleküle sich in zwei oder vielleicht auch mehreren isomeren Modificationen äusserten. Behufs Synthese einer solchen Verbindung ging ich vom Natriumcyanpropionsäureäther¹⁾ und Methylenjodid aus, wobei die Ingredienzien nach folgender Gleichung genommen wurden:



Die Reaction wurde unter folgenden Bedingungen ausgeführt: eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol (1 Theil Natrium auf 8 Theile Alkohol) wurde zu α -Cyanpropionsäureäther mit einem Siedepunkt 195—200° C. hinzugefügt. Die Ersetzung des Wasserstoffs durch Natrium im α -Cyanpropionsäureäther geht sehr leicht vor sich und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, so dass die Mischung mit Wasser abgekühlt werden muss. Nach Hinzufügen des Alkoholates zu der alkoholischen Lösung des Natriumcyanpropionsäureäthers wurde auf einmal die ganze Menge des Methylenjodids hinzugesetzt. Das letztere fällt anfangs auf den Boden des Kolbens, löst sich aber nachher allmählig bei häufigem Umschütteln, wobei Wärme frei wird und eine Ausscheidung von Natriumjodid zu bemerken ist. Um die Reaction zu Ende zu führen, wurde das Gemisch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Der Ueberschuss von Alkohol wurde abdestillirt und zum Reactionsproduct Wasser zugesetzt; hierbei schied sich ein schweres öliges Product ab, welches, behufs Beseitigung des nicht an der Reaction theilgenommenen Methylenjodids und α -Cyanpropionsäureäthers, mit den Wasserdämpfen übergetrieben wurde. Das gesuchte Substitutionsproduct ist schwer mit Wasserdämpfen flüchtig und bleibt der Hauptmasse nach im Kolben zurück. Dieses Oel wurde mit Aether extrahirt und nach Entfernen des letzteren, ein Theil dieses schweren ölartigen Productes einer Destillation bei gewöhnlichem Drucke, ein anderer in luftverdünntem Raume unterworfen. Bei gewöhnlichem Drucke siedet dieses Oel fast ohne Zersetzung bei 282—288° C., bei 10—12 mm geht es ohne Rest bei

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3162.

165—170° C. über. Zwei Stickstoffbestimmungen nach Dumas haben gezeigt, dass dieses ölartige Product gegen 12 pCt. Stickstoff enthält, während für den symmetrischen Dimethyldicyanglutar säureäther die Theorie 10.85 pCt. erfordert. Die Ausbeute an ölartigen Product beträgt ungefähr die Hälfte des angewandten α -Cyanpropionsäureäthers.

Ohne dieses Product weiter zu reinigen, da häufige Destillation eine merkliche Zersetzung der Substanz verursacht, unterwarf ich es directer Verseifung mit Salzsäure. Zur Verseifung wurden 5 g dieses Oeles genommen. Nach zehn- bis zwölfstündiger Erhitzung mit Salzsäure mittlerer Stärke war die Verseifung zu Ende und nach dem Erkalten schieden sich Krystalle ab, die nach ihrem Habitus an symmetrische Dimethylbernsteinsäure erinnern. Aus heissem Wasser umkrystallisirte Krystalle ergaben einen Schmelzpunkt 113—114° C. Aus 5 g Oel wurden 2.5 g Säure erhalten. Die Analyse ergab:

0.1291 g Substanz gaben bei Verbrennung 0.2502 g Kohlensäure und 0.0897 g Wasser.

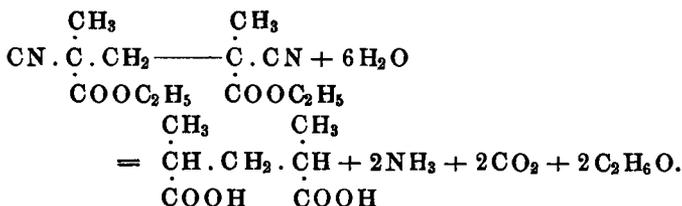
	Versuch	Theorie für $C_7H_{12}O_4$
C	52.85	52.50 pCt.
H	7.72	7.50 »

Das Silbersalz dieser Säure wurde aus dem Ammoniumsalz durch doppelte Umsetzung mit Silbernitrat erhalten und setzte sich als weisser Niederschlag ab, der in Wasser unlöslich ist. Das Salz wurde gut mit Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0.1835 g Silbersalz gaben 0.1052 g Silber.

	Versuch	Theorie für $C_7H_{10}Ag_2O_4$
Ag	57.33	57.75 pCt.

Auf Grund dieser Daten ergibt sich, dass die von mir erhaltene Säure wirklich die gesuchte symmetrische Dimethylglutar säure darstellt, deren Bildung bei Verseifung des symmetrischen Dimethyldicyanglutar säureäthers man sich in folgender Weise veranschaulichen kann:



Vorausgesetzt, dass diese symmetrische Dimethylglutar säure mit dem Schmelzpunkt 113—114° eine Mischung von zwei isomeren Säuren darstellt, von denen eine einen höheren, die andere einen niedrigeren Schmelzpunkt haben könnte, stellte ich noch gegen 10 g des symmetrischen Dimethyldicyanglutar säureäthers dar und aus letzterem durch

Verseifung und Abspaltung der Kohlensäure — Dimethylglutarsäure, welche nach Erkalten der sauren wässerigen Lösung sich in Gestalt einer reinen krystallinischen Masse ausschied, die diesmal einen Schmelzpunkt von $118-120^{\circ}$ C. zeigte.

Auf diese Weise wurde bei der zweiten Bereitung eine Säure mit etwas höherem Schmelzpunkte erhalten, was einerseits zeigte, dass die Säure, die bei Verseifung des Dimethyldicyanlglutarsäureäthers erhalten wird, eine Mischung zweier Isomeren darstellt, von denen diesmal in den ausgeschiedenen Krystallen das Isomere mit höherem Schmelzpunkte dominirte.

Und in der That durch fractionirte Krystallisation gelang es, aus der gesammten Menge der symmetrischen Dimethylglutarsäure zwei isomere Modificationen auszuscheiden: die eine mit Schmelzpunkt $102-104^{\circ}$, die andere — 128° . Diese isomeren symmetrischen Dimethylglutarsäuren dank ihres verhältnissmässig geringen Unterschiedes in ihren Schmelzpunkten besitzen eine fast gleiche Löslichkeit in Wasser, weshalb sie recht schwer von einander zu scheiden sind.

I. Analyse der bei $102-104^{\circ}$ schmelzenden Säure: 0.1366 g Substanz gaben 0.2605 g Kohlensäure und 0.0920 g Wasser.

II. Analyse der bei 128° schmelzenden Säure: 0.1175 g Substanz gaben 0.2269 g Kohlensäure und 0.0801 g Wasser.

	Versuch		Theorie für $C_7H_{12}O_4$
	I.	II.	
C	52.00	52.66	52.50 pCt.
H	7.49	7.57	7.50 »

Die Silbersalze dieser isomeren Säuren wurden in üblicher Weise dargestellt; sie sind ziemlich beständig und ändern sich beim Erhitzen bis 100° nicht.

Die Bestimmung des Metalls, Kohlenstoffs und Wasserstoffs in den Silbersalzen ergab folgende Zahlen:

I. 0.1711 g des Salzes der Säure $102-104^{\circ}$ gaben 0.0983 g Silber.

II. 0.2164 g des Salzes der Säure $102-104^{\circ}$ gaben bei der Verbrennung 0.1773 g Kohlensäure, 0.0538 g Wasser und 0.125 g Silber.

III. 0.1985 g des Salzes der Säure 128° gaben 0.1142 g Silber.

IV. 0.2964 g des Salzes der Säure 128° gaben bei der Verbrennung 0.2442 g Kohlensäure, 0.0738 g Wasser und 0.1712 g Silber.

	Versuch				Theorie für $C_7H_{10}Ag_2H_4$
	I.	II.	III.	IV.	
C	—	22.34	—	22.47	22.46 pCt.
H	—	2.76	—	2.76	2.67 »
Ag	57.45	57.76	57.53	57.76	57.75 »

Auf Grund dieser Ergebnisse unterliegt es also keinem Zweifel, dass die symmetrische Dimethylglutarsäure in zwei isomeren

Modificationen existirt. Gegenwärtig bin ich mit dem Studium dieser interessanten Säuren und ihrer verschiedenen Derivate wie auch mit dem unter gewissen Bedingungen theoretisch möglichen Uebergange eines Isomeren in das andere beschäftigt.

Gleichzeitig erlaube ich mir noch hinzuzufügen, dass gemeinschaftlich mit Hrn. M. Feldmann uns die Synthese der symmetrischen Diphenylglutarsäure gelungen ist. Das Nitril dieser Säure entsteht in guter Ausbeute und bildet sehr schöne, messbare Krystalle, die dem rhombischen System angehören, wenn man zwei Moleküle Benzylcyanid auf ein Molekül Methylenjodid unter Anwendung von Victor Meyer's Natronmethode¹⁾ einwirken lässt. Ob die symmetrische Diphenylglutarsäure auch in zwei Modificationen existirt, soll weitere Untersuchung entscheiden.

Weiter ist Hr. A. Witschichin gegenwärtig auf meine Veranlassung mit der Synthese der symmetrischen Dimethyladipinsäure beschäftigt. Die bis jetzt erhaltenen Resultate sprechen durchaus dafür, dass diese Säure auch zwei Isomere ergibt. Ueber diese unsere Versuche hoffen wir demnächst eine ausführliche Mittheilung machen zu können.

Odessa. Organisches Laboratorium der Universität.

504. A. Hantzsch: Umwandlung von Derivaten des Pentamethylens in solche des Benzols, Pyridins und Thiophens.

(Eingegangen am 22. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die Zusammenfassung der in Folgendem mitzutheilenden Reactionen unter dem obigen Titel könnte vielleicht die Erwartung hervorgerufen werden, dass drei allgemein gültige, innerhalb weiter Grenzen anwendbare Umsetzungen entdeckt worden seien; daher mag von vornherein bemerkt werden, dass es sich nur um drei vereinzelte Beobachtungen handelt. Dieselben stehen auch unter einander nur in losem Zusammenhang; gemeinsam ist ihnen eigentlich nur, dass sie noch weniger Analogien zu bekannten Reactionen aufweisen, daher gewissermaassen zufällig aufgefunden wurden, und dass sie sich ebenso leicht und glatt vollziehen, als sie sich schwierig und gezwungen auf rationelle Weise formuliren und erklären lassen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 250, 123.