

3. Durch Einwirkung von Diphenylcarbonat auf den Para- und Orthoditolylharnstoff entstehen Para- und Orthoditolylocarbaminsäurephenyläther.

4. Die analoge Bildung der entsprechenden Thiocarbaminsäureäther scheiterte an der schwierigen Trennbarkeit der erhaltenen Producte.

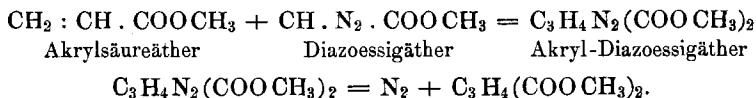
103. Eduard Buchner: Einwirkung von Diazoessigäther auf die Aether ungesättigter Säuren.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. März.)

IV. Akrylsäureäther und Diazoessigäther.

In der Absicht, eine neue Synthese einer Trimethyldicarbonsäure auszuführen, wurde die Einwirkung von Diazoessigäther auf Akrylsäureäther studirt. Wie bei den Versuchen mit Fumar- und mit Zimmtsäureäther¹⁾ bildet sich auch hier zunächst das gut krystallisirende Additionsproduct, welches den Stickstoff beim Erhitzen quantitativ abspaltet:



Durch Destilliren des Rückstandes erhält man ein farbloses Oel, welches, wie sich bei der Verseifung ergab, aus dem Gemenge der Methyläther zweier isomeren Säuren der Formel $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ besteht. Die eine Säure vom Schmelzpunkt 138° konnte als Glutakonsäure, höchst wahrscheinlich identisch mit der von Conrad und Guthzeit²⁾ dargestellten Säure dieses Namens, charakterisirt werden. Die andere Säure vom Schmelzpunkt 175° ist dagegen gemäss ihres Verhaltens gegen Permanganat und gegen Natriumamalgam als Trimethyldicarbonsäure aufzufassen. Trimethyldicarbonsäuren sind bisher zwei bekannt geworden, die 1,1-Dicarbonsäure (Fittig's sog. Vinylmalon- oder Vinakonsäure³⁾) von Perkin jun.⁴⁾, Schmelzpunkt 140° ,

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2639.

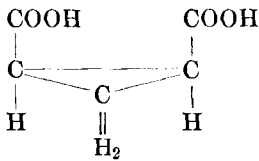
²⁾ Ann. Chem. Pharm. **222**, 254.

³⁾ Fittig und Röder, Ann. Chem. Pharm. **227**, 15.

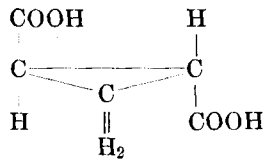
⁴⁾ Diese Berichte XVII, 54. Journ. of the Chem. Soc. XLVII, 810. LI, 849.

und eine 1,2-Dicarbonsäure von Conrad und Guthzeit¹⁾ sowie von Perkin jun.²⁾ beschrieben, Schmelzpunkt 139°. Beide Säuren habe ich zu directem Vergleiche dargestellt und zugleich durch Untersuchung ihres Verhaltens gegen Permanganat und gegen Natriumamalgam eine neue Stütze für die Betrachtung derselben als Trimethylderivate beigebracht. Die Trimethylen-1,1-Dicarbonsäure enthält beide Carboxyle mit einem Kohlenstoff verbunden, ihre Entstehung aus Akrylsäureäther und Diazoessigäther ist von vorneherein ausgeschlossen; aber auch mit der 1,2-Dicarbonsäure von Conrad und Guthzeit erwies sich die erhaltene Säure als nicht identisch.

Die Le Bel - van't Hoff'schen Anschauungen, erweitert für ringförmige Gebilde durch von Baeyer³⁾, lassen nun in der That die Existenz zweier geometrisch isomeren Trimethylen-1,2-dicarbonsäuren voraussehen, deren eine, die maleinoide oder *F*-cis-Form, beide Carboxyle auf derselben Seite der Ringebene, deren andere, die fumaroide oder *F*-cistrans-Form, je ein Carboxyl auf jeder Seite der Ringebene enthält. Graphisch würde sich diese geometrische Isomerie in perspectivischer Zeichnung, wenn wir die Ebene des Trimethylenringes nahezu senkrecht zur Zeichnungsebene legen, so dass das dritte, nur mit zwei Wasserstoff verbundene Kohlenstoffatom eben noch sichtbar wird, in folgender Weise darstellen lassen:



Maleinoide Trimethylen-
1,2-Dicarbonsäure



Fumaroide Trimethylen-
1,2-Dicarbonsäure.

Wie von Baeyer bei den Hexahydroterephthalsäuren gezeigt hat, tragen derartig geometrisch isomere Säuren gewisse Merkmale der Malein- bzw. der Fumarsäure an sich. Dementsprechend verhalten sich auch die beiden Trimethylen-1,2-dicarbonsäuren. Conrad und Guthzeit's 1,2-Dicarbonsäure besitzt als maleinoide Form niedrigeren Schmelzpunkt, 139°, ist in Wasser sehr leicht löslich und giebt beim Kochen mit Acetylchlorid glatt ein Anhydrid vom Schmelzpunkt 59°. Die neue 1,2-Dicarbonsäure schmilzt als fumaroide Form erst beträchtlich höher, bei 175°, ist in Wasser weniger leicht löslich und wird durch Kochen mit Acetylchlorid nicht in das Anhydrid übergeführt. Nach den bisherigen Erfahrungen sollte es nun auch

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1186.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1056.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 128.

möglich sein, eine Modification in die andere umzulagern. Die wenigen, bisher angestellten Versuche in dieser Richtung haben jedoch nicht zum Ziele geführt. Die maleinoide Form (Schmp. 139°) wird beim Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure nicht verändert, ja selbst nach sechsständigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohr auf 180° konnte keine Umlagerung beobachtet werden. Selbstverständlich sollen gerade diese Untersuchungen nach Darstellung neuen Materials wieder aufgenommen werden.

Destillat des Akryl-Diazoessigäthers.

12.5 g krystallisirten Akryl-Diazoessigäthers werden im Fractionirkölbchen geschmolzen und 40 Minuten auf 160—185° erhitzt. Hierbei konnten 1650 ccm abgespaltenes Gas aufgefangen werden, das auf Stickstoff berechnet 13.9 pCt. entspricht, während die Formel $C_3H_4N_2(COOCH_3)_2$ 15.05 pCt. Stickstoff verlangt. Das rückständige Oel ist nur sehr wenig gelblich gefärbt und wird durch Fractioniren bei gewöhnlichem Druck gereinigt. Von 205—215° (718 mm) ging eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch über, welche sich als stickstofffrei erwies, und deren Analyse zur Formel $C_7H_{10}O_4$ führte.

| | | |
|---|-------------------------|------------|
| | Ber. für $C_7H_{10}O_4$ | Gefunden |
| C | 53.16 | 52.79 pCt. |
| H | 6.30 | 6.40 » |

Eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer im Diphenylamin-dampf bestätigte die Moleculargrösse $C_7H_{10}O_4$.

| | | |
|------------------|-------------------------|----------|
| | Ber. für $C_7H_{10}O_4$ | Gefunden |
| Moleculargewicht | 158 | 155 |

Gemäss seiner Entstehung ist der Körper als Dimethyläther einer zweibasischen Säure aufzufassen. Permanganat wirkt bei Gegenwart von Soda augenblicklich auf die Verbindung; dagegen wird die Lösung von Brom in Eisessig durch dieselbe auch bei gelindem Erwärmen nicht entfärbt.

Die Verseifung, durch Kochen mit wässriger Natronlauge ausgeführt, zeigte, dass die Verbindung aus dem Gemenge zweier isomerer Säureäther bestand. Es gelang, die beiden Säuren, welche wohl annähernd zu gleichen Theilen vorhanden sind, zu trennen; die eine vom Schmelzpunkt 175° (Trimethylen-1,2-dicarbonsäure) ist in Wasser etwas schwerer, in Aether etwas leichter löslich als die andere vom Schmelzpunkt 138° (Glutaconsäure). Demgemäss krystallisirt bei einem Gemenge gleicher Theile der Säuren aus Aether zuerst Glutaconsäure, aus Wasser zuerst die Trimethylen-1,2-dicarbonsäure, und die letztere wird aus der Lösung in Wasser leichter durch Aether extrahirt als die erstere.

Charakteristisch ist das Verhalten der beiden Säuren gegen Permanganat und gegen Natriumamalgam. Glutaconsäure wird sehr leicht oxydirt und ebenso glatt reducirt, in völliger Uebereinstimmung mit den übrigen ungesättigten Säuren. Die Säure vom Schmelzpunkt 175^o verhielt sich ganz anders; sie wird weder von Permanganat bei Gegenwart von Soda noch von Natriumamalgam angegriffen. Solche Eigenschaften mussten vermuthlich den Trimethyldicarbonensäuren zukommen. Bezüglich der Permanganatreaction lag bisher nur über Trimethylen-1,1-dicarbonensäure eine Notiz von Perkin jun. ¹⁾ vor, dass dieselbe in alkalischer Lösung davon äusserst langsam angegriffen wird. Was die Einwirkung von Natriumamalgam betrifft, so haben ebenfalls nur für die 1,1-Dicarbonensäure sowohl Fittig und Röder ²⁾ als Perkin jun. ³⁾ mitgetheilt, dass diese Säure hierdurch nicht verändert wird. Ueber das Verhalten der Trimethylen-1,2-dicarbonensäure liegen keine Angaben vor ⁴⁾.

Verhalten der Trimethyldicarbonensäuren gegen
Permanganat und gegen Natriumamalgam.

Trimethylen-1,1-dicarbonensäure, dargestellt nach Fittig, gereinigt mittelst des sauren Barytsalzes. Schmelzpunkt 140^o.

Analyse:

| | Ber. für C ₅ H ₆ O ₄ | Gefunden |
|---|---|------------|
| C | 46.15 | 46.16 pCt. |
| H | 4.61 | 4.74 » |
| Saures Barytsalz, C ₁₀ H ₁₀ O ₈ Ba + 4 aq, giebt bei 100 ^o 3 H ₂ O ab. | | |
| | Berechnet | Gefunden |
| 3 aq | 11.56 | 11.87 pCt. |
| Ba | 29.34 | 29.18 » |

Völlige Uebereinstimmung mit den Angaben von Fittig und Röder. Permanganat wirkt auf die Lösung der Säure in überschüssiger Soda bei Zimmertemperatur nicht ein. Die Säure, in wenig Wasser gelöst und mit Soda neutralisirt, bleibt beim Eintragen der achtzigfachen Menge achtprocentigen Natriumamalgams in die kochende Lösung innerhalb 6 Stunden vollständig unverändert. Schmelzpunkt nachher 139^o.

¹⁾ Journ. of the chem. Society; **47**, 811.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **227**, 18.

³⁾ Journ. of the chem. Society; **47**, 812.

⁴⁾ Im letzten Hefte der Annal. d. Chem. berichten Guthzeit u. Dressel (Ann. Chem. Pharm. **256**, 193), dass Trimethylen-1,1,2,2-tetracarbonensäure in alkalischer Lösung von Permanganat nicht angegriffen wird. Ueber meine Untersuchungen wurde bereits vor Erscheinen dieser Publication in der Sitzung der Münch. chem. Gesellsch. vom 7. Februar 1890 Mittheilung gemacht; vergl. Chem.-Ztg. 1890, S. 221.

Γ-cis-Trimethylen-1,2-dicarbonssäure, dargestellt nach Conrad und Guthzeit aus Trimethylen-1,1,2-tricarbonssäure. Schmelzpunkt 139°. Analyse des Anhydrids vom Schmelzpunkt 59°:

| | Ber. für C ₅ H ₄ O ₃ | Gefunden |
|---|---|------------|
| C | 53.57 | 53.64 pCt. |
| H | 3.57 | 3.62 » |

Permanganat wirkt bei Gegenwart von Soda nicht auf die Säure, ebenso wenig auf das Anhydrid oder auf die 1,1,2-Tricarbonssäure¹⁾. Wird in die durch Soda neutralisirte, concentrirte, kochende Lösung der 1,2-Dicarbonssäure die sechszigfache Menge achtprocentigen Natriumamalgams eingetragen, so bleibt die Säure unverändert. Schmelzpunkt nachher 139°. Analyse der so behandelten Säure:

| | Ber. für C ₅ H ₆ O ₄ | Gefunden |
|---|---|------------|
| C | 46.15 | 46.18 pCt. |
| H | 4.61 | 4.71 » |

Diese Untersuchungen zeigen deutlich, welch' hoher Werth der Permanganat-Methode von Baeyer's²⁾ zukommt, wenn es sich um Unterscheidung ungesättigter, kettenförmiger Säuren von gesättigten, ringförmigen Gebilden handelt. Die Reaction ist ebenso entscheidend als empfindlich³⁾.

Γ-cistrans-Trimethylen-1,2-dicarbonssäure.
(Fumaroide 1,2-Dicarbonssäure).

Die Säure wurde in der oben angedeuteten Weise von Glutaconsäure getrennt, deren letzte Reste sich auch vortheilhaft durch Behandeln mit Permanganat bei Gegenwart von Soda entfernen lassen. Zur Verbrennung wird die Säure im Vacuum getrocknet und mit Bleichromat gemischt.

| | Ber. für C ₅ H ₆ O ₄ | Gefunden | |
|---|---|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 46.15 | 46.09 | 46.06 pCt. |
| H | 4.61 | 4.73 | 4.68 » |

Die Säure krystallisirt aus Wasser in derben, optisch anisotropen Krystallen, welche wahrscheinlich dem rhombischen System angehören und kein Krystallwasser enthalten. Aus Aether werden zu Drusen vereinigte Nadelchen erhalten. Schmelzpunkt 175°. Destillirt beim

¹⁾ Die isomere Aconitsäure wird in alkalischer Lösung von Permanganat sehr rasch oxydirt.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 146.

³⁾ Hierdurch wird auch die frühere Annahme, dass die aus Fumar- und aus Zimmt-Diazoessigäther erhaltenen stickstofffreien Säuren, welche von Permanganat bei Gegenwart von Soda nicht angegriffen werden, Trimethylen-derivate sind, aufs beste unterstützt (diese Berichte XXI, 2642).

Erhitzen, ohne dass Wasserabspaltung zu bemerken wäre. Beim Kochen mit Acetylchlorid am Rückflusskühler tritt erst nach längerer Zeit Lösung ein. Nach Abdampfen des Acetylchlorids auf dem Wasserbad hinterblieb eine schmierige, hygroskopische Masse, welche in Aether aufgenommen wurde. Aus der Lösung krystallisirte ausschliesslich die unveränderte Säure, Schmelzpunkt 175° , wieder aus, Anhydridbildung konnte nicht nachgewiesen werden.

Die fumaroide 1,2-Dicarbonensäure wird in Sodalösung von Permanganat nicht angegriffen. Ebenso wenig wirkt Natriumamalgam auf diese Säure: dieselbe wurde in Wasser gelöst, mit Soda neutralisirt und in die kochende Lösung innerhalb 7 Stunden die hundertfache Menge achtprocentigen Natriumamalgams eingetragen. Nachdem mit Schwefelsäure übersättigt war, konnte die Säure durch Aether wieder unverändert ausgezogen werden. Schmp. 175° . Die oben unter II angeführte Analyse ist mit auf solche Weise wiedergewonnener Substanz ausgeführt worden.

Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid eine schwache rothbraune Färbung. Das Zinksalz, mittelst Zinkcarbonat erhalten, ist in kaltem Wasser viel löslicher als in heissem und scheidet sich beim Kochen in winzigen zu Warzen vereinigten Krystallen aus. Die wässrige Lösung des Ammonsalzes gab mit Calcium- und Baryumchlorid keinen Niederschlag, auch beim Kochen nicht, mit Eisenchlorid eine braurothe Fällung, mit Bleiacetat und Silbernitrat weisse, krystallinische Niederschläge. Das Bleisalz ist in kochendem Wasser löslich und fällt beim Erkalten wieder aus. Das Silbersalz ist auch beim Kochen schwer löslich und beständig; wird es trocken erhitzt, so sublimirt ein farbloser, in Nadeln krystallisirender Körper, wahrscheinlich das Anhydrid der Säure. Eine Silberbestimmung ergab:

| | |
|--------------------------|------------|
| Ber. für $C_5H_4O_4Ag_2$ | Gefunden |
| Ag 62.79 | 62.19 pCt. |

*Γ*α-Glutaconsäure.

Die Säure ist aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit der von Conrad und Guthzeit beschriebenen Glutaconsäure vom Schmelzpunkt $132-133^{\circ}$. Welche der beiden geometrisch-isomeren Formen vorliegt, ist noch nicht entschieden, wengleich die Lage des Schmelzpunktes dafür spricht, dass es die maleinoide Form ist. Die Analyse ergab:

| | |
|----------------------|------------|
| Ber. für $C_5H_6O_4$ | Gefunden |
| C 46.15 | 46.15 pCt. |
| H 4.61 | 4.66 » |

Die Säure ist in heissem Wasser noch beträchtlich löslicher als in kaltem und krystallisirt, wenn ganz rein, beim Abkühlen der heissen Lösung in kleinen, büschelförmig vereinigten, optisch anisotropen

Nädelchen, welche wahrscheinlich dem monoklinen System angehören. Aus Aether werden drusige Gebilde erhalten. Schmelzpunkt 138° . Beim Erhitzen auf 170° ist keine Kohlensäureabspaltung zu bemerken; dagegen tritt eine röthliche Färbung auf.

Durch Kochen der Säure mit Acetylchlorid, wobei sie nur schwer in Lösung geht, wird ein aus Aether in feinen Nädelchen krystallisirendes Anhydrid gewonnen. Dasselbe schmilzt bei $86-87^{\circ}$; höher erhitzt tritt Rothfärbung, bei 130° endlich völlige Zersetzung ein.

Das Zinksalz der Säure, aus der wässrigen Lösung durch Zinkcarbonat gewonnen, ist in der Kälte ziemlich löslich und scheidet sich beim Kochen in Wäzchen aus. Die wässrige Lösung des Ammonsalzes giebt mit Blei- und Silbernitrat krystallinische Niederschläge, mit Eisenchlorid eine braungelbe Fällung; Baryumchlorid erzeugt in verdünnter Lösung erst keinen Niederschlag, bei höherer Concentration sogleich krystallinische Fällung; das Kalksalz scheidet sich beim Kochen in Kryställchen aus. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung der Säure etwas braunroth, beim Kochen konnte keine Fällung beobachtet werden, wie Conrad und Guthzeit bei ihrer Säure fanden.

Permanganat bei Gegenwart von Soda wird momentan reducirt, es kommt keine Rothfärbung zu Stande. Natriumamalgam wirkt schon in der Kälte leicht ein. In die wässrige, mit Soda neutralisirte Lösung der Säure wurde innerhalb drei Stunden die vierzigfache Menge Natriumamalgam von acht Procent eingetragen und noch weitere fünfzehn Stunden in der Kälte stehen gelassen. Nachdem mit Schwefelsäure angesäuert war, konnte durch Aether eine Säure extrahirt werden, welche von Permanganat in alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur nicht mehr angegriffen wird. Der Schmelzpunkt 98° und die Analyse zeigten, dass es Glutarsäure war.

| | Ber. für $C_5H_8O_4$ | Gefunden |
|---|----------------------|------------|
| C | 45.45 | 45.45 pCt. |
| H | 6.06 | 6.15 » |

Das Zinksalz wurde durch Behandeln der wässrigen Lösung der Säure mit Zinkcarbonat erhalten. Es scheidet sich bei raschem Erhitzen der kalten Lösung in sternförmig gruppirten, schmalen Täfelchen, bei langsamerem aber in rechteckigen Kryställchen aus, welche an den schmälern Seiten einspringende Winkel besitzen, genau wie dies Markownikoff¹⁾ als charakteristisch für das Zinksalz der Glutarsäure beschreibt.

Durch die glatte Ueberführung in Glutarsäure ist die Constitution der ursprünglichen Säure $C_5H_8O_4$ sicher bewiesen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 343.