

Analyse:

Ber. für $C_{13}H_{10}N_4O$	Gefunden
C 65.55	65.75 pCt.
H 4.20	4.46 »
N 23.53	24.15 »
O 6.72	— »

Das Product mit Essigsäureanhydrid schmolz, nicht umkrystallisirt, bei 150° (Acetyl- β -naphtenylamidoxim, Schmp. 154°).

Die obigen Constitutionsformeln kann man nach der leichten Abspaltbarkeit des Cyans als bewiesen annehmen.

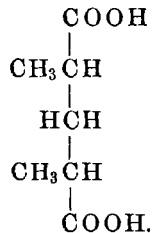
Upsala, Universitätslaboratorium, Mai 1890.

222. C. A. Bischoff: Ueber Trimethylbernsteinsäure und Dimethylglutarsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 24. Mai.)

Die kürzlich in Aussicht gestellte Vergleichung der trisubstituirten Bernsteinsäuren mit den entsprechenden disubstituirten Glutarsäuren liess sich am leichtesten bei der Trimethylbernsteinsäure bewerkstelligen. Dieselbe konnte nach meinen Ausführungen identisch sein mit der folgenden Glutarsäure



Die symmetrische Dimethylglutarsäure ist schon von Zelinsky¹⁾ und Dressel²⁾ dargestellt worden. Ersterer hatte zwei geometrisch isomere Säuren gewonnen, von denen die eine einen Schmelzpunkt (102 — 104°) hatte, welcher demjenigen der Trimethylbernsteinsäure (104 — 105 bzw. 105 — 106°)³⁾ sehr nahe kam. Dressel, welcher

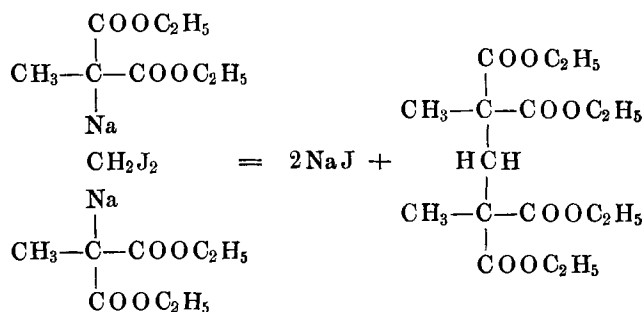
¹⁾ Diese Berichte XXII, 2825.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 256, 184.

³⁾ Vergl. C. A. Bischoff und N. Mintz, diese Berichte XXIII, 649; K. Auwers und V. Meyer, diese Berichte XXIII, 102.

auf die Trennung des Säuregemisches verzichtet hat, giebt an, dass die Säure bei ungefähr 90° schmilzt. Letztere war gewonnen worden durch Methylierung des Dicarboxylglutarsäureesters.

Um ein Vergleichsobject zu erhalten, versuchte ich die Säure auf einem dritten Wege darzustellen, indem ich die folgender Gleichung entsprechende Reaction ausführte:



Durch Verseifung dieses im Vacuum destillirten Esters, welcher die von Guthzeit und Dressel angegebenen Eigenschaften zeigte, wurde eine krystallinische Säure gewonnen, die beim Erhitzen Kohlensäure abgab und dabei in die gewünschte Dimethylglutarsäure überging. Der Schmelzpunkt lag anfangs bei 90°, erhöhte sich jedoch durch Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure auf 100—101°.

Zur Analyse wurde die Säure zuletzt aus absolutem Aether umkrystallisirt.

	Ber. für C ₇ H ₁₂ O ₄	Gefunden
C	52.50	52.04 pCt.
H	7.50	7.48 »

Der Verlauf der Reaction ist insofern bemerkenswerth, als Guthzeit und Dressel die analoge Ueberführung des Aethylmalonsäureesters in Diäthyl-dicarboxylglutarsäureester (l. c. p. 192) nicht bewerkstelligen konnten.

Allgemeine Characteristica zur Unterscheidung von Bernsteinsäuren und Glutarsäuren kennt man bis jetzt sehr wenig. Ich habe früher¹⁾ mitgetheilt, dass die beiden symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren, mit Resorcin und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, eine analoge Fluoresceinreaction gaben, wie die Bernsteinsäure selbst. Diese Reaction zeigen alle von mir kürzlich beschriebenen Säuren — ebenso aber geben Fluoresceinfarbstoffe: die oben genannte Dimethylglutarsäure, die Adipinsäure und die Sebacinsäure, sowie freundlicher brieflicher Mittheilung zufolge die Guthzeit-Dressel'schen Glutarsäuren und die Methylglutarsäure von Wislicenus und Limpach.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2102.

Es ist also auf diesem Wege eine Unterscheidung der beiden Gruppen nicht möglich.

Dagegen liefert die Bestimmung der Leitfähigkeit der Säuren einen wichtigen Anhaltspunkt, welcher auch von den Hrn. V. Meyer und K. Auwers bei ihrer Untersuchung der Tetramethylbernsteinsäure mit Benutzung der früher von mir und P. Walden gegebenen Zahlen hervorgehoben wurde.

In dieser Beziehung zeigen nun die Säuren vollständige Uebereinstimmung:

1. Trimethylbernsteinsäure (aus Methylmalonsäureester und Bromisobuttersäureester):

$$\begin{aligned} \text{für } \mu &= 351, \\ K &= 0.0054. \end{aligned}$$

2. Symmetrische Dimethylglutarsäure (aus Methylmalonsäureester und Methylenjodid):

$$\begin{aligned} \text{für } \mu &= 351, \\ K &= 0.0054. \end{aligned}$$

3. Symmetrische Dimethylglutarsäure (Schmelzpunkt 102—103°), welche Hr. Zelinsky nach seiner Methode dargestellt und freundlichst übersandt hatte:

$$\begin{aligned} \text{für } \mu &= 351, \\ K &= 0.0053. \end{aligned}$$

Die Werthe für K stimmen gut überein, sowohl unter einander als auch mit demjenigen Werth, welchen der brieflichen Mittheilung des Hrn. Zelinsky zufolge Hr. Dr. Bethmann im Ostwald'schen Laboratorium ermittelt hatte:

$$\mu_{\infty} = 351; \quad K = 0.0055.$$

Die Löslichkeitsverhältnisse der Säuren lassen ebenfalls keine Unterschiede erkennen.

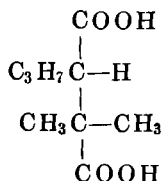
Aus Wasser krystallisiren die drei Säuren in Prismen, welche meist zu halbkugelförmigen, undurchsichtigen Aggregaten an einander gelagert sind. Eine Vergleichung unter dem Mikroskop liess die Krystalle identisch erscheinen. Messungen konnten allerdings bis jetzt nicht ausgeführt werden.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass die fernere Vergleichung der Derivate der Säuren mit grosser Wahrscheinlichkeit ihre Identität ergeben wird.

Ich will hier erwähnen, dass Hr. V. Meyer vor Kurzem die Freundlichkeit hatte mir zu sagen, er halte nach dem Verlauf der Einwirkung des Broms die Trimethylbernsteinsäure ebenfalls nicht für eine Bernsteinsäure.

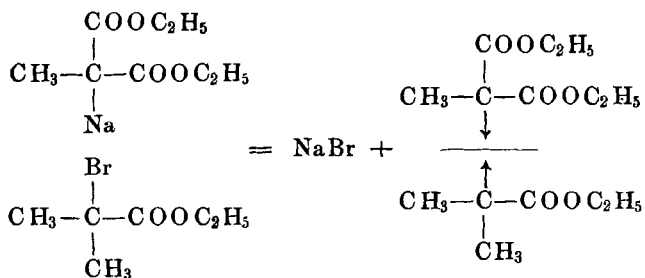
Damit aber gewinnt die Frage der Constitution der übrigen trisubstituirten Bernsteinsäuren ein erneutes Interesse.

Hr. Tigerstedt hat unterdessen in meinem Laboratorium nachgewiesen, dass auch die erwartete Isomerie bei den vorläufig als Propyldimethylbernsteinsäuren zu bezeichnenden Substanzen:

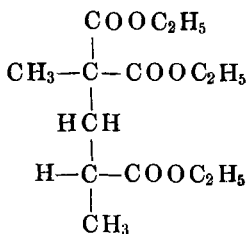


vorhanden ist, dass man aber auf dem analogen Wege nicht zu nennenswerthen Mengen von Isopropyldimethylbernsteinsäuren gelangen kann. Erweisen sich die genannten Säuren, sowie die sogenannten Aethyldimethylbernsteinsäuren als je zwei geometrisch-isomere Glutarsäuren, wie nach der Bestimmung der Leitfähigkeit schon jetzt zu erwarten ist, dann ist es erklärlich, warum die beiden reciprok in einander verwandelt werden konnten, und das von mir aufgestellte Princip der dynamischen Wirkung der Radicale erfährt eine bedeutende Erweiterung. Es äussert sich nämlich der Einfluss der Raumerfüllung der Radicale, wie ich schon am Schluss meiner Mittheilung¹⁾ kurz andeutete, auch bei der Entstehung der betreffenden Körper und nicht blos bei der zu erwartenden Isomerie.

Wenn wir folgende zwei Verbindungen unter Austritt von Bromnatrium reagieren sehen:



die Vereinigung der organischen Reste aber nicht im Sinne der Pfeile, sondern folgendermaassen stattfindet:



¹⁾ Diese Berichte XXIII, 630.

so kann man sehr wohl den Grund in den räumlichen Lagerungsverhältnissen suchen. Die letztere Configuration gestattet offenbar den einzelnen Radicalen freiere Schwingungsbahnen und kann deswegen die begünstigste sein.

Dass eine derartige Anschauung einer sehr weit ausgedehnten Anwendung fähig ist, kann ich schon jetzt durch ein interessantes Beispiel experimentell illustriren. Die von mir vor zehn Jahren oft vergeblich versuchte Synthese der Mesaconsäure und Citraconsäure aus Malonsäureester ist mir kürzlich gelungen und gerade hier wurde ich durch eine aus den obigen Darlegungen hervorgegangene Speculation auf den richtigen Weg geführt, wie ich in der allernächsten Zeit ausführlich mittheilen werde.

Wie man nun zu den wahren trisubstituirten Bernsteinsäuren gelangen kann, werde ich auch in nächster Zeit angeben, gleichzeitig aber bei der Mittheilung der indessen von meinen Schülern wesentlich geförderten Synthesen in der Piperazingruppe die Ausdehnung meiner Betrachtungen auf den Stickstoff bringen, weswegen ich die Herren Hantzsch und Werner freundlichst ersuchen möchte, mit der von ihnen beabsichtigten Verwerthung¹⁾ meiner Erörterungen zu warten, bis das experimentelle Material der Piperazingruppe mitgetheilt ist.

Riga, den 21. Mai 1890.

223. Mejer Wildermann: Die Siedetemperaturcurven der Körper sind eine Function ihrer chemischen Natur.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Indem wir im letzten Hefte dieser Berichte (XXIII, 1254) gezeigt haben, dass die Glieder derselben homologen Reihe u. s. w. fast dieselben D haben, während die D_1 der verschiedenen homologen Reihen bedeutend von einander differiren, haben wir somit auch den Weg angegeben, auf welchem die Wirkung verschiedener Atome oder Gruppen von Atomen, oder gewisser Constitution des Moleküls auf den Verlauf der Siedetemperaturcurven der Körper zu ermitteln ist. Es ist klar, dass die verschiedenen Grössen der D_1 durch diejenigen Atome oder Gruppen von Atomen und durch diejenige Constitution des Moleküls bedingt sein müssen, welche dem letzteren die Verschiedenheit seiner chemischen Natur verleihen. Bei derselben Constitution des Moleküls wird diese Verschie-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1253.