

248. K. Auwers und Louis L. Jackson: Ueber Structur-  
bestimmung aliphatischer Säuren und die sogenannte »dynamische  
Isomerie«.

(I. Mittheilung.)

(Eingegangen am 24. Mai.)

Einleitung.

Wenn die nachstehende Arbeit bereits jetzt zur Veröffentlichung gelangt, obwohl dieselbe noch in manchen Punkten der Vervollständigung und weiteren Ausarbeitung bedarf, so geschieht dies einmal deswegen, weil der Eine von uns (L. J.) durch seinen Weggang von Heidelberg an weiterer Mitarbeit verhindert ist, dann aber auch, weil diese Arbeit bestimmt ist, den ersten Theil einer umfassenderen Versuchsreihe zu bilden, und es zweckmässig erscheint, bereits jetzt die leitenden Gesichtspunkte und die äusseren Grenzen der begonnenen Untersuchung darzulegen.

Vor kurzem haben V. Meyer und Auwers<sup>1)</sup> gezeigt, dass von den beiden Säuren, welche bei der Einwirkung feinvertheilten Silbers auf  $\alpha$ -Bromisobuttersäure entstehen, die eine das zu erwartende normale Reactionsproduct, die Tetramethylbernsteinsäure,



darstellt, während der anderen Säure die Constitution einer Trimethyl-

glutarsäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 > \quad \quad \quad | \\ | \quad \quad \quad \text{COOH} \end{array}$ , zukommt. Bei der Un-

tersuchung dieser Säuren hatte es sich herausgestellt, dass beide, zumal jedoch die Tetramethylbernsteinsäure, eine viel grössere Neigung zur Anhydridbildung zeigen, als dies bei den Stammsubstanzen, der Bernsteinsäure und der Glutarsäure, der Fall ist. Es erschien wünschenswerth, zu prüfen, ob diese Erscheinung eine allgemeine ist, d. h. ob regelmässig der Eintritt von Alkylgruppen in das Molekül einer Säure die Anhydridbildung erleichtert, eine Vermuthung, die um so wahrscheinlicher war, als bereits Anschütz<sup>2)</sup> auf ganz ähnliche Verhältnisse in der Fumar-Maleinsäure-Reihe aufmerksam gemacht hatte<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 293.

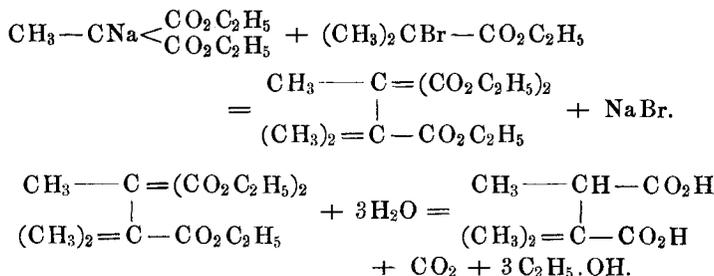
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 254, 179.

<sup>3)</sup> Nachträglich ist noch zu erwähnen, dass bereits vor einigen Jahren Gabriel (diese Berichte XIX, 2366 und XX, 1199) eine interessante, hier-

Am nächsten lag eine Vergleichung sämtlicher methylirter Bernsteinsäuren, und da eine Trimethylbernsteinsäure nicht bekannt war, so sollte zunächst versucht werden, zur Vervollständigung der Reihe methylirter Bernsteinsäuren diese Substanz darzustellen.

Inzwischen hat auch C. A. Bischoff<sup>1)</sup> interessante Mittheilungen über die Anhydridbildung substituierter Bernsteinsäuren gemacht.

Zur Gewinnung der Trimethylbernsteinsäure wurde die von Bischoff<sup>2)</sup> für die Darstellung alkylirter Bernsteinsäuren empfohlene Methode angewandt, indem man  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester auf Natrium-methylmalonsäureester einwirken liess und den entstandenen Tricarbon-säureester mit Schwefelsäure verseifte:



Auf diese Weise wurde neben geringeren Mengen höher schmelzender Producte eine gut krystallisirende Säure vom Schmelzpunkt 105<sup>o</sup> bis 106<sup>o</sup> gewonnen, welche in der That die empirische Zusammensetzung einer Trimethylbernsteinsäure besitzt. Ganz neuerdings haben auch Bischoff und Mintz<sup>3)</sup> dieselbe Säure dargestellt (Schmp. 105<sup>o</sup>), einmal, indem sie den gleichen Weg einschlugen, ein zweites Mal, indem sie zunächst  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester auf Natriummalonsäureester einwirken liessen und darauf das Reactionsproduct methylirten. Gemäss ihrer Entstehungsweise bezeichnen die genannten Forscher die neue Säure als Trimethylbernsteinsäure.

her gehörige Beobachtung gemacht hat. Während die Homo-*o*-phtalsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , keine besondere Neigung zur Anhydridbildung zeigt,

besitzt die dimethylirte Säure  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  diese Eigenschaft in hohem Maasse, denn ihr Anhydrid entsteht sogar bei der Spaltung von Dimethylhomo-*o*-phtalimid mit Salzsäure bei hoher Temperatur, also in einer heissen wässrigen Flüssigkeit. Es entspricht dies ganz dem Verhalten der Tetramethylbernsteinsäure, deren Ester bei der Verseifung mit wässriger Bromwasserstoffsäure gleichfalls grosse Mengen von Anhydrid liefern.

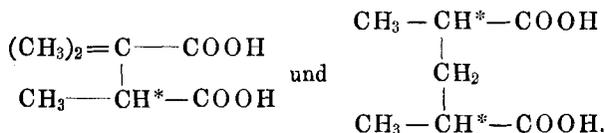
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 620, 656.

<sup>2)</sup> Vergl. besonders diese Berichte XXI, 2094 und XXIII, 631.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXII, 3179 und XXIII, 649.

Auf Grund einer näheren Untersuchung dieser Substanz sind wir indessen zu der Ueberzeugung gelangt, dass die fragliche Säure nicht die eben angegebene Constitution besitzt, sondern vielmehr als symmetrische Dimethylglutarsäure aufzufassen ist.

Hierfür spricht in erster Linie das Verhalten der Säure gegen Brom. Wie früher berichtet, lassen sich die Tetramethylbernsteinsäure und die Trimethyleessigsäure <sup>1)</sup> nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode nicht in bromirte Säuren überführen, weil diese beiden Säuren kein Wasserstoffatom in  $\alpha$ -Stellung zu einer Carboxylgruppe besitzen, nach den bisher vorliegenden Erfahrungen aber nur solche Wasserstoffatome mit Hilfe der genannten Methode durch Brom ersetzt werden können. Im Einklang mit dieser Annahme lieferte dagegen die Trimethylglutarsäure glatt ein Monobromderivat. Wendet man diese Regel auf den vorliegenden Fall an, so ist ersichtlich, dass man von einer Trimethylbernsteinsäure nur ein Monobromderivat, von einer symmetrischen Dimethylglutarsäure dagegen ein Dibromderivat erwarten darf:



Behandelt man nun die fragliche Säure auf die angegebene Weise, so erhält man ohne Schwierigkeit das Anhydrid eines Dibromsubstitutionsproductes, eine Thatsache, die sich nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse nur unter Zugrundelegung der zweiten Formel für die Säure erklären lässt. Beiläufig sei bemerkt, dass der Verlauf der Reaction gleichzeitig einen neuen Beleg für die Erleichterung der Anhydridbildung durch Eintritt von Alkylgruppen erbringt, denn unter denselben Umständen verläuft die Bromirung der Glutarsäure, wie weiter unten gezeigt wird, ohne gleichzeitige Anhydrisirung.

Ein weiteres gewichtiges Argument zu Gunsten unserer Auffassung der Säure erblicken wir in dem Werthe, welcher für das elektrische Leitvermögen der Säure gefunden worden ist. Hr. Prof. Ostwald hatte die Güte, die betreffenden Messungen durch Hrn. Bader ausführen zu lassen, wofür wir den genannten Herren unseren besten Dank aussprechen. Bekanntlich ist festgestellt worden, dass ausnahmslos die zahlreichen daraufhin untersuchten alkylirten Bernstein-

<sup>1)</sup> Reformatzky, diese Berichte XXIII, 295. Vgl. die vorstehende Abhandlung.

säuren ein höheres elektrisches Leitvermögen besitzen als die Bernsteinsäure selbst, und zwar bilden Monomethyl-, Dimethyl- und Tetramethylbernsteinsäure in dieser Beziehung eine aufsteigende Reihe<sup>1)</sup>. Für eine Trimethylbernsteinsäure musste man hiernach ein elektrisches Leitvermögen erwarten, welches etwa viermal so gross wäre als das der Bernsteinsäure; thatsächlich bleibt jedoch die Leitfähigkeit der fraglichen Säure noch hinter dem Werth für die Bernsteinsäure zurück. Die Säure kann mithin auch aus diesem Grunde nicht als alkylirte Bernsteinsäure aufgefasst werden.

War die von uns erhaltene Säure wirklich symmetrische Dimethylglutarsäure, so musste sie mit einer der beiden Säuren identisch sein, welche Zelinsky<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Methylenejodid auf Natriumcyanpropionsäureester und Verseifung des Reactionsproductes erhalten hat. Diese beiden Säuren schmelzen bei 102°—104° bezw. 128°; ersterer Schmelzpunkt liegt dem von uns beobachteten — 105°—106° — sehr nahe. Hr. Zelinsky hatte die Freundlichkeit, eine ihm übersandte Probe unserer Säure — leider stand uns für dieselbe kein vollkommen reines Material mehr zur Verfügung — mit seinen Säuren zu vergleichen und theilte uns mit, dass sich unsere Säure aus Benzol in denselben Blättchen ausscheidet, welche für die niedrig schmelzende Dimethylglutarsäure charakteristisch sind; sowie dass sich überhaupt die Probe in allen Stücken verhält, wie niedrig schmelzende Dimethylglutarsäure, der noch etwas von der hochschmelzenden isomeren Säure beigemischt ist. Voraussichtlich stellten daher die oben erwähnten höher schmelzenden Nebenproducte diese letztere Säure dar.

Könnte man angesichts der kleinen Differenz in den Schmelzpunkten beider Säuren noch Zweifel an ihrer Identität hegen, so werden dieselben völlig gehoben durch eine Vergleichung des elektrischen Leitvermögens beider Säuren. Der Werth der Constante  $K$  beträgt nämlich — nach gefälliger Privatmittheilung des Hrn. Zelinsky — für seine Säure vom Schmelzpunkt 102°—103°  $K = 0.0055$ <sup>3)</sup>, während Hr. Bader für zwei verschiedene Proben unserer Säure die Werthe  $K = 0.00505$  und  $K = 0.00543$  fand.

Nach alledem halten wir die Structur unserer Säure und ihre Identität mit der Zelinsky'schen symmetrischen  $\alpha\alpha$ -Dimethylglutarsäure vom Schmelzpunkt 102°—103° für erwiesen.

<sup>1)</sup> Vgl. C. A. Bischoff, diese Berichte XXII, 1821; K. Auwers und V. Meyer, ibd. XXIII, 302. — Vgl. auch die soeben erschienene Arbeit von Bethmann, Zeitschr. für physiol. Chem. V, 403 ff.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 2823.

<sup>3)</sup> Vgl. Bethmann, a. a. O. S. 406.

Bemerkt sei noch, dass Guthzeit und Dressel<sup>1)</sup> kürzlich eine Reihe symmetrischer Dialkylglutarsäuren aus alkylirten Dicarboxylglutarsäureestern dargestellt haben, darunter auch eine Dimethylglutarsäure, welche nach Angabe der genannten Forscher bei etwa 90° schmilzt. Guthzeit und Dressel heben selbst hervor, dass der unscharfe Schmelzpunkt dieser sowie der anderen von ihnen gewonnenen Alkylglutarsäuren darauf hinweist, dass in diesen Producten Gemenge von je zwei stereochemisch-isomeren Säuren vorliegen. So wird denn auch voraussichtlich die erwähnte Dimethylglutarsäure keine neue Säure darstellen, sondern sich bei weiterer Reinigung gleichfalls als identisch mit der Zelinsky'schen Säure vom Schmelzpunkt 102°—104° erweisen.

Die Bildung einer Dimethylglutarsäure an Stelle der erwarteten Trimethylbernsteinsäure erinnert naturgemäss an die Entstehung der Trimethylglutarsäure neben Tetramethylbernsteinsäure bei der Einwirkung von molecularem Silber auf  $\alpha$ -Bromisobuttersäure. Indessen liegen doch die Verhältnisse in beiden Fällen wesentlich anders. Zur Erklärung der letzterwähnten Reaction wurde angenommen, dass sich zunächst, wie Hell<sup>2)</sup> dies thatsächlich nachgewiesen hat, ein Theil des  $\alpha$ -Bromisobuttersäureesters durch Abspaltung von Bromwasserstoff in Methakrylsäureester verwandelt, der alsdann mit den Elementen der Bromwasserstoffsäure zu  $\beta$ -Bromisobuttersäureester zusammentritt<sup>3)</sup>. Durch das metallische Silber werden alsdann die beiden verschiedenen Bromisobuttersäureester zu Trimethylglutarsäureester verbunden.

Auch bei der vorliegenden Reaction wird vermuthlich zunächst der  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester durch Entziehung der Elemente der Bromwasserstoffsäure in Methakrylsäureester übergeführt, eine Umwandlung, die sich hier in einer alkoholisch-alkalischen Flüssigkeit offenbar noch leichter vollziehen wird, als in dem anderen Falle. Ueber die weiteren Phasen der Reaction kann zur Zeit, bevor nähere Untersuchungen hierüber angestellt sind, nichts Bestimmtes ausgesagt werden. Indessen möge daran erinnert werden, dass nach Versuchen von Purdie<sup>4)</sup>, die von A. v. Baeyer<sup>5)</sup> bestätigt worden sind, alkoholhaltiges Natriumalkoholat sich mit grosser Leichtigkeit an Fumarsäureester anlagert. Nimmt man im vorliegenden Falle eine analoge Reaction an, so wird hierbei nach bekannten

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 256, 171.

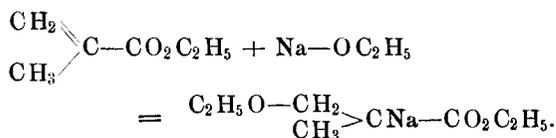
<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 298.

<sup>3)</sup> Fittig und Engelhorn, Ann. Chem. Pharm. 200, 65.

<sup>4)</sup> Journ. Chem. Soc. 1881, 344; 1885, November.

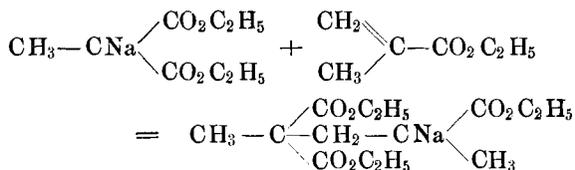
<sup>5)</sup> Diese Berichte XVIII, 3456.

Gesetzmässigkeiten Natrium- $\beta$ -äthoxylisobuttersäureester gebildet werden:



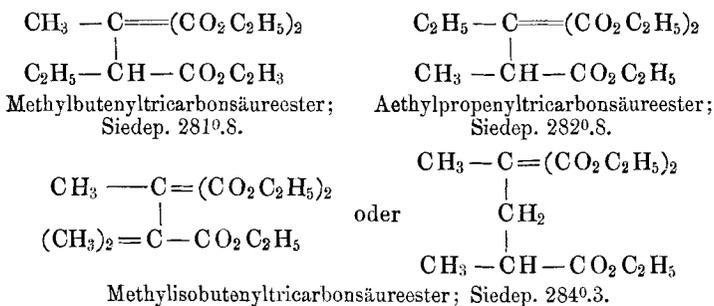
Condensirt sich dann diese Verbindung mit dem Malonsäureester unter Austritt von Alkohol, bezw. Natriumalkoholat, so entsteht ein Tricarbonsäureester, der bei seiner Verseifung Dimethylglutarsäure liefern wird.

Es erscheint indessen nicht ausgeschlossen, ja, vielleicht sogar wahrscheinlicher, dass dieser Tricarbonsäureester ohne die vorhergehende Bildung von  $\beta$ -Aethoxylisobuttersäureester entsteht, indem nämlich an Stelle von Natriumalkoholat direct ein Molekül Natriummethylmalonsäureester mit einem Molekül Methakrylsäureester zusammentritt:



Durch überschüssigen Alkohol, bezw. Wasser würde dann aus dieser Natriumverbindung der freie Ester abgeschieden werden.

Dass die Bildung der Dimethylglutarsäure an Stelle der Trimethylbernsteinsäure nicht etwa erst durch eine Umlagerung bei der Verseifung des Tricarbonsäureesters bewirkt wird, sondern bereits dieser Ester nicht die von Bischoff angenommene Constitution besitzt, dafür spricht auch der Siedepunkt dieses Körpers. Wir haben nämlich — nach den Angaben von Bischoff und Walden<sup>1)</sup> — folgende Reihe isomerer Verbindungen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 660.

Wäre der fragliche Ester wirklich Methylisobutenyltricarbonsäureester, so hätten wir hier den merkwürdigen Fall, dass die Verbindung, welche die meisten Methylgruppen enthält, den höchsten Siedepunkt besitzt, während bekanntlich die allgemeine Regel gilt, dass Anhäufung von Methylgruppen den Siedepunkt erniedrigt. Diese Anomalie verschwindet, wenn man dem Ester die zweite Formel ertheilt.

Das Ergebniss der vorliegenden Arbeit regt in mehrfacher Beziehung zu weiteren Untersuchungen an.

In erster Linie handelt es sich natürlich darum, den Verlauf der erwähnten abnormen Reaction aufzuklären und die Bedingungen festzustellen, unter welchen eine derartige Umwandlung, speciell des  $\alpha$ -Bromisobuttersäureesters, eintritt. Dass dieselbe keineswegs regelmässig stattfindet, zeigt die Synthese der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure, welche nach den Versuchen von Leuckart<sup>1)</sup> sich in glatter Weise vollzieht, wenn man  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester auf Natriummalonsäureester einwirken lässt und den entstandenen Tricarbonsäureester verseift. Es ist bemerkenswerth, dass in diesem Falle der bromirte Ester auf die Natriumverbindung des nicht substituirten Malonsäureesters einwirkt, und es erscheint wohl möglich, dass das Natriumatom desselben ein etwas anderes Verhalten zeigt als in der Natriumverbindung eines alkylierten Malonsäureesters. Des Weiteren ist zu untersuchen, ob solche abnormen Reactionen nur bei Substanzen mit tertiären Bromatomen,  $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix} > CBr-Z$ , eintreten, oder ob auch Säureester mit secundären Bromatomen,  $X-CHBr-Z$ , hierzu befähigt sind.

Endlich müssen diese Untersuchungen auch auf alle diejenigen Reactionen ausgedehnt werden, welche der Malonestersynthese verwandt sind, d. h. bei denen die Natriumverbindung eines Säureesters mit dem Ester einer Halogenfettsäure in Wechselwirkung tritt.

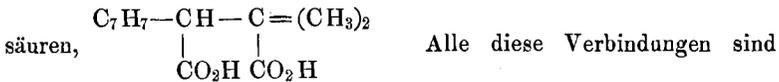
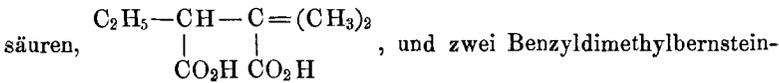
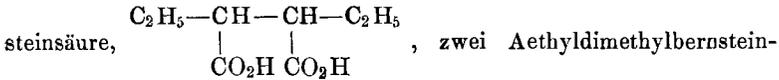
Ein besonderes Interesse gewinnen diese Fragen augenblicklich in Hinblick auf jüngst veröffentlichte stereochemische Forschungen.

Schon seit geraumer Zeit erregt die Frage nach dem Grunde der Isomerie der mehrfach alkylierten Bernsteinsäuren und ähnlicher Säuren das lebhafteste Interesse der Chemiker, zumal seitdem in letzter Zeit durch die erfolgreichen Arbeiten verschiedener Forscher, in erster Linie von C. A. Bischoff und N. Zelinsky, eine grosse Anzahl dieser Verbindungen dargestellt worden sind, und man die Allgemeinheit dieser Erscheinung, auch bei den Homologen der Bernsteinsäure, erkannt hat. Wenn auch die van't Hoff-Le Bel'sche Theorie eine Erklärung dieser merkwürdigen Isomerien zulässt, indem man annehmen kann, dass die Glieder eines jeden dieser Paare isomerer Körper zu einander in demselben Verhältniss wie inactive Weinsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2349.

und Traubensäure zu einander stehen, so fehlt es doch nicht an gewichtigen Bedenken gegen diese Auffassung; jedenfalls wird der Beweis für diese Annahme erst mit der Zerlegung irgend einer dieser Säuren in zwei optisch active Componenten erbracht sein. Dieser Versuch ist bis jetzt erst in einem Falle von Bischoff und Walden<sup>1)</sup> unternommen worden, hat jedoch bisher nicht zu dem gewünschten Ziele geführt.

Ganz neuerdings sind nun aber von Bischoff<sup>2)</sup> eine Reihe sehr interessanter Untersuchungen veröffentlicht worden, denen zu Folge dieser Forscher neben jenen bekannten Isomerien neue, ganz eigenartige Isomeriefälle bei substituirten Bernsteinsäuren aufgefunden hat. Es handelt sich hier zunächst um eine dritte symmetrische Diäthylbernsteinsäure,



optisch inactiv; die van't Hoff-Le Bel'sche Theorie lässt aber nur zwei inactive Säuren der ersten Formel erwarten, und nur eine einzige inactive Modification der letztgenannten Säuren, da diese nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, also Inactivität durch intramoleculare Compensation ausgeschlossen ist. Zur Erklärung dieser Isomerien nimmt daher Bischoff eine neue, von ihm näher erläuterte Art räumlicher Isomerie, die »dynamische Isomerie«, an.

Die Angaben Bischoff's verdienen höchstes Interesse, indessen will uns doch scheinen, dass zur Zeit die Grundlage dieser neuen Isomerie noch der nöthigen Sicherheit entbehre. Soweit nämlich ersichtlich, ist bis jetzt noch nicht der sichere Nachweis erbracht worden, dass die betreffenden Säuren wirklich Derivate der Bernsteinsäure sind; ihre Constitution wird vielmehr lediglich aus ihrer synthetischen Bildungsweise hergeleitet. Alle von Bischoff beschriebenen substituirten Bernsteinsäuren sind nun nach der oben erwähnten Methode durch Einführung von Alkylen und Säureresten in das Molekül des Malonsäureesters gewonnen. Speciell bei der Darstellung der Aethyl- und Benzoyldimethylbernsteinsäuren kam dabei der  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester zur Anwendung. Es lag bisher kein Grund vor, sich gegen die Synthesen mit Hülfe von Malonsäureester skeptisch zu verhalten, denn auch die Erfahrungen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1819.

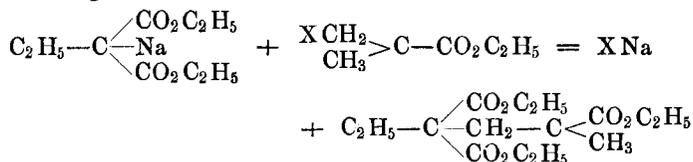
<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 623, 647, 653.

welche man bei der Reaction zwischen Silber und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester gemacht hatte, zwangen nicht unbedingt dazu, weil in diesem Falle die Temperatur bedeutend höher —  $120^{\circ}$  bis  $130^{\circ}$  — lag, und die Reaction überhaupt eine wenig glatte war. Nachdem es sich jedoch jetzt herausgestellt hat, dass analoge Umlagerungen auch bei der anscheinend so glatt verlaufenden Malonsäureestersynthese schon bei der Temperatur des siedenden Alkohols eintreten können, liegt die Annahme nahe, dass auch die von Bischoff beobachteten merkwürdigen Isomeriefälle, in erster Linie die Isomerie der Aethyl- und Benzylmethylbernsteinsäuren, auf ähnliche Ursachen zurückzuführen sei, d. h. dass diese Säuren zum Theil oder sämmtlich Glutarsäurederivate sind.

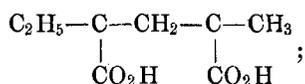
Bischoff<sup>1)</sup> selbst hat in einer früheren Notiz die Vermuthung ausgesprochen, dass unter den von ihm dargestellten Säuren sich Abkömmlinge der Glutarsäure befinden könnten, ist jedoch in seinen neuesten Publicationen von dieser Ansicht zurückgekommen und führt gegen dieselbe fünf Punkte in's Feld<sup>2)</sup>.

Die beiden Aethyldimethylbernsteinsäuren Bischoff's schmelzen bei  $105^{\circ}$  und  $63^{\circ}$ . Nimmt man die Möglichkeit einer Umlagerung an, so ergibt sich nach Bischoff als erste Forderung, dass Aethylmethylglutarsäure bei  $105^{\circ}$  oder  $63^{\circ}$  schmilzt. Da die directe Synthese dieser Verbindung noch nicht erfolgt ist, lässt sich dieser Punkt noch nicht entscheiden, doch darf die Erfüllung dieser Forderung mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit vorausgesagt werden.

Der zweite Einwand Bischoff's lautet: »Die dritte *s*-Diäthylbernsteinsäure müsste dann mit einer der beiden Aethyldimethylbernsteinsäuren identisch sein, sie schmilzt aber bei  $137^{\circ}$ «. Diese Identität folgt indessen keineswegs mit Nothwendigkeit, vielmehr wird, wenn man bei beiden Reactionen eine analoge Umwandlung annimmt — von  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester und von  $\alpha$ -Brombuttersäureester in  $\beta$ -Derivate der beiden Säuren — in dem einen Falle eine symmetrische, in dem anderen eine unsymmetrische Aethylmethylglutarsäure gebildet werden:

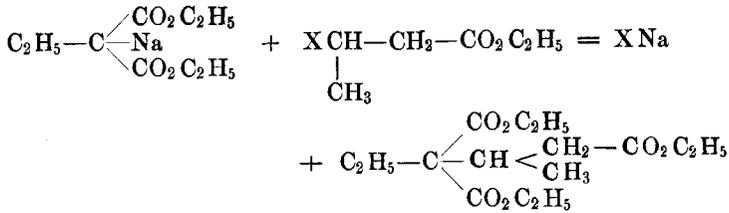


und daraus:

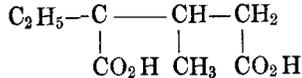


<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 3179.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 628.



und daraus:



Es soll damit nicht gesagt sein, dass wir in der dritten Diäthylbernsteinsäure wirklich eine unsymmetrische Aethylmethylglutarsäure erblicken, wir halten dies vielmehr nur für eine Möglichkeit, neben welcher noch andere gegeben sind.

Sub 3) fordert Bischoff, dass, falls bei der angewandten Methode neben substituirten Bernsteinsäuren auch substituirte Glutarsäuren sich bildeten, bei der Synthese der Trimethylbernsteinsäure die beiden Dimethylglutarsäuren entstehen müssten. Diese Bedingung ist inzwischen erfüllt, denn an Stelle der erwarteten Trimethylbernsteinsäure entsteht, wie erwähnt, höchst wahrscheinlich ein Gemenge der beiden Dimethylglutarsäuren, von denen wir die niedriger schmelzende isolirt und untersucht haben.

Ueber Punkt 4 — neben *as.* Dimethylbernsteinsäure sollte  $\alpha$ -Methylglutarsäure entstehen — enthalten wir uns vorläufig einer Discussion, da uns die hierfür wichtige Tate'sche Arbeit<sup>1)</sup> nicht zu Gebote steht, verweisen indessen auf das weiter oben bezüglich der Synthese der *as.* Dimethylbernsteinsäure Gesagte.

Wenn endlich Bischoff sub 5) sagt:

»Es dürften die beiden Aethyldimethylbernsteinsäuren Schmp. 105<sup>o</sup> und Schmp. 63<sup>o</sup> nicht durch einfache Reactionen in einander überführbar sein, da man bis jetzt noch nie den Uebergang einer Bernsteinsäure in eine Glutarsäure und umgekehrt die Verwandlung einer Glutarsäure in eine Bernsteinsäure beobachtet hatte«,

so ist dieser Einwand berechtigt, wenn man in der einen Säure ein Bernsteinsäure- und in der anderen ein Glutarsäurederivat erblickt. Es ist jedoch nach den von uns gemachten Erfahrungen nicht unwahrscheinlich, dass beide Säuren der Glutarsäurereihe angehören, und

<sup>1)</sup> Inaug.-Diss. Würzburg, 1879 oder 1882.

dann erklärt sich die von Bischoff beobachtete Ueberführbarkeit der einen in die andere in einfachster Weise.

Nach alledem erscheint es uns, vorläufig wenigstens, noch nicht nöthig, die besprochenen Isomeriefälle auf eine »dynamische Isomerie« zurückzuführen, vielmehr halten wir das Vorliegen substituierter Glutarsäuren zur Zeit für die wahrscheinlichere Erklärung dieser Thatsachen.

Bei der Wichtigkeit dieser Fragen, zumal für die Weiterentwicklung der stereochemischen Theorien, ist in erster Linie eine genaue Prüfung der Constitution der verschiedenen Säuren dringend geboten. Um diese mit der wünschenswerthen Sicherheit und Schnelligkeit durchzuführen, dafür dürften sich unserer Ansicht nach die consequente Anwendung der mehrfach erwähnten Bromirungsmethode, sowie die regelmässige Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der betreffenden Säuren als die geeignetsten Mittel erweisen.

Hierzu ist freilich zunächst nothwendig, an einer grösseren Anzahl von Körpern bekannter Constitution zu prüfen, ob der Verlauf der Bromirung in allen Fällen sichere Schlüsse auf die Structur der betreffenden Säure zu ziehen gestattet.

Eine Reihe darauf bezüglicher Untersuchungen ist im hiesigen Laboratorium zur Zeit im Gange. Dieselben sollen sich zunächst auf niedere und höhere, ein- und zweibasische Säuren mit normaler Kohlenstoffkette, sowie auf eine Reihe alkylirter Bernsteinsäuren erstrecken. Der bisherige Verlauf der betreffenden Arbeiten spricht im allgemeinen für das Vorhandensein der erwarteten Gesetzmässigkeit; doch soll vorläufig von der Aufstellung einer bestimmten Regel noch Abstand genommen werden. Bemerkt sei dabei, dass sich aus den in der Literatur vorliegenden Angaben nicht wohl Schlüsse auf die Grenze der Bromirbarkeit einzelner Säuren nach dieser Methode ziehen lassen. Wenn z. B. Bischoff<sup>1)</sup> darauf hinweist, dass Hell<sup>2)</sup> aus den symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren auf diese Weise eine Monobromsäure erhalten habe, so darf man daraus nicht folgern, dass ein zweites Bromatom nach der besprochenen Methode sich in die Dimethylbernsteinsäure nicht einführen lasse, denn Hell wird vermuthlich die Reaction in der bisher allein üblichen Weise angestellt haben, d. h. nur etwa so viel Brom genommen haben, als zur Bildung eines Monobromderivates erforderlich war. Dass thatsächlich eine weitere Bromirung von Fettsäuren gegebenen Falls erzielt werden kann, beweist das Beispiel der Glutarsäure und der Dimethylglutarsäure.

Zu der Bromirung der Säuren würde, wie bemerkt, zum Zweck der Structurermittlung die Messung ihrer elektrischen Leitfähigkeit

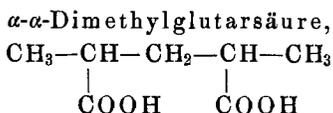
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 646.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 66.

hinzutreten müssen. Die Bestimmung dieser Constante scheint uns in diesem Falle aus mehrfachen Gründen von ganz besonderem Werth zu sein. Ein sehr wichtiger Punkt wurde schon oben hervorgehoben, dass nämlich die bei den substituirten Bernsteinsäuren beobachteten Gesetzmässigkeiten mit grosser Sicherheit die Entscheidung gestatten, ob eine bestimmte Säure ein Derivat der Bernsteinsäure oder aber einer homologen Säure ist. Aber auch abgesehen davon dürfte in vielen hierher gehörigen Fällen die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit als Mittel zur Charakterisirung und Identificirung einer Säure, sowie gleichzeitig als Kriterium ihrer Reinheit mindestens denselben, ja manchmal einen grösseren Werth besitzen als die Bestimmung des Schmelzpunktes. Bei der Darstellung der alkylierten Bernsteinsäuren u. s. w. tritt sehr häufig der Fall ein, dass zwei isomere Säuren neben einander entstehen, welche durch eine oft sehr mühselige, wiederholte Krystallisation von einander getrennt werden müssen. Ist es unter solchen Umständen manchmal schon schwierig, bei grösseren Substanzmengen constante und scharfe Schmelzpunkte zu erhalten, so wird bei kleineren Mengen Materials dies oft zur Unmöglichkeit, bezw. man bleibt unsicher darüber, ob der zuletzt gefundene Schmelzpunkt wirklich constant ist. Hierzu kommt, dass gar nicht selten Gemische von Substanzen selbst bei mehrfach wiederholtem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht ändern, endlich dass die Schmelzpunkte verschiedener Substanzen sehr nahe zusammenliegen oder gar zusammenfallen können. Es ist daher sehr wünschenswerth, um auf verschiedenen Wegen gewonnene Substanzen identificiren zu können, ein zweites Kriterium zu besitzen, und dazu eignet sich bei Säuren die Constante der elektrischen Leitfähigkeit vorzüglich. Denn erstens erfordert die Ermittlung dieser Constante gleichfalls nur sehr wenig Material, und dann bietet sie im Allgemeinen einen viel empfindlicheren Prüfstein für die Reinheit einer Substanz als der Schmelzpunkt. Bekanntlich hat nämlich Ostwald beobachtet, dass nur bei sehr reinen Präparaten der Werth von  $K$  (Constante der elektrischen Leitfähigkeit) bei wachsender Verdünnung constant bleibt, während bei unreinen Substanzen ein rasches Sinken dieses Werthes eintritt, und zwar vielfach in solchen Fällen, wo der Schmelzpunkt keinerlei Hinweis auf eine Verunreinigung der Substanz gab. Endlich darf nicht vergessen werden, dass nach den umfangreichen Arbeiten Ostwald's die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit organischer Säuren an und für sich von erheblichem wissenschaftlichen Werth und Interesse ist, zumal bei structur- oder stereochemisch isomeren Substanzen. Es würde daher mit Freude zu begrüssen sein, wenn häufiger als bisher die elektrische Leitfähigkeit neu entdeckter Säuren gemessen würde, da derartige Bestimmungen in gleicher

Weise der experimentellen wie der theoretischen Chemie zu Gute kommen <sup>1)</sup>).

### Experimenteller Theil.



Um die Trimethylbernsteinsäure darzustellen, wurden zu einer Auflösung von 4.6 g Natrium in 80 ccm absolutem Alkohol in der Kälte 34.8 g Methylmalonsäureester gefügt, worauf man das Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmte und nach dem Wiedererkalten mit 39.0 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester versetzte. Hierbei trat keine Erwärmung ein. Das Gemisch wurde nunmehr auf dem Wasserbade erwärmt, doch war selbst nach 12 Stunden die Reaction noch nicht völlig neutral, während bei den Versuchen von Bischoff und Mintz (a. a. O.), die mit weit grösseren Mengen (29.5 g Natrium) angestellt wurden, die Umsetzung nach 4 Stunden vollendet war. Das Reactionsproduct wurde in der üblichen Weise isolirt und gereinigt. Von dem Rohproduct — 46 g statt der theoretischen 57.6 g — gingen bei der Destillation beträchtliche Mengen zwischen 160° und 200° über, wenig von 200°—250°, während zwischen 250° und 290° 21.8 g oder 38 pCt. der theoretischen Menge überdestillirten. Die letztere Portion wurde nach der Methode von Bischoff durch Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure verseift. Als das Reactionsproduct mit Eiswasser gekühlt wurde, schieden sich dunkel gefärbte Krystallmassen aus, die abfiltrirt und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurden. Auf diese Weise erhält man leicht aus der angewandten Esterfraction 40—50 pCt. der theoretischen Ausbeute von

<sup>1)</sup> Es muss jedoch hierbei bemerkt werden, dass man in einzelnen Fällen für verschiedene Säuren den gleichen Werth von K beobachtet hat. Hr. Zelinsky, der bereits seit längerer Zeit die elektrische Leitfähigkeit der zahlreichen Säuren, die in seinem Laboratorium dargestellt werden, regelmässig untersuchen lässt, theilte mir z. B. mit, dass die mehrfach erwähnten beiden Dimethylglutarsäuren gleiches Leitvermögen besitzen. Man darf dies wohl als einen Ausnahmefall betrachten, da man bei den anderen Paaren stereochemisch isomerer Säuren, die bisher untersucht worden sind, ungleiche, z. Th. sogar recht verschiedene Werthe für deren elektrisches Leitvermögen gefunden hat. Auf weitere interessante Fragen, die sich daran anschliessen, gehe ich hier nicht weiter ein, da Hr. Zelinsky mit deren Lösung beschäftigt ist und Mittheilungen hierüber in Aussicht gestellt hat. — Vgl. hierzu Bethmann, a. a. O. S. 405 ff. K. Auwers.

einer Säure, welche in verwachsenen Nadeln vom Schmelzpunkt  $105^{\circ}$  bis  $106^{\circ}$  krystallisirt. (Bischoff und Mintz:  $105^{\circ}$ .) Dieselbe ist leicht löslich in kaltem Wasser, sowie den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Lignoïns. Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung nicht flüchtig. Neben dieser Säure waren noch geringere Mengen höher schmelzender Producte entstanden, aus denen sich jedoch keine Verbindung von constantem Schmelzpunkt in hinreichender Quantität isoliren liess.

Eine Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat:

0.2252 g Substanz gaben 0.4340 g Kohlensäure und 0.1544 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{12}O_4$	Gefunden
C	52.50	52.55 pCt.
H	7.50	7.62 »

Die Säure hat demnach die erwartete procentische Zusammensetzung einer Trimethylbernsteinsäure; wie jedoch bereits in der Einleitung ausgeführt ist und sich aus dem Folgenden ergibt, muss man die Säure als symmetrische  $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethylglutarsäure auffassen. Dieselbe ist identisch mit der von Zelinsky (a. a. O.) dargestellten Dimethylglutarsäure vom Schmelzpunkt  $102^{\circ}$ — $104^{\circ}$ .

Zur weiteren Charakterisirung der Säure wurde ihr Silbersalz dargestellt. Dasselbe fiel auf Zusatz von Silbernitrat zu einer heissen neutralen Lösung des Ammoniumsalzes der Säure als weisses, krystallinisches Pulver aus, welches sich im zerstreuten Tageslicht nicht schwärzte.

Für die Analyse wurde das Salz mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0.5275 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.3045 g Silber.

	Ber. für $C_7H_{10}Ag_2O_4$	Gefunden
Ag	57.76	57.73 pCt.

#### Elektrisches Leitvermögen der Dimethylglutarsäure.

Bei der Bestimmung des elektrischen Leitvermögens an zwei verschiedenen Proben der Säure erhielt Hr. Bader folgende Zahlen:

I.		
$\mu_{\infty} = 353.$		
$v$	$\mu_v$	100 k
132	27.09	0.00483
264	38.39	0.00502
528	53.24	0.00507
1056	72.30	0.00506

$$K = 0.00505.$$

## II.

$$\mu_{\infty} = 353.$$

$\nu$	$\mu_{\nu}$	100 k
49.9	17.86	0.00541
99.8	25.04	0.00543
199.6	34.78	0.00539
399.2	48.36	0.00544
798.4	66.80	0.00553

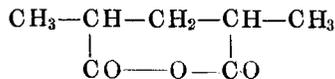
$$K = 0.00543.$$

Stellt man die Werthe von  $K$  für die Bernsteinsäure und deren Methylderivate, sowie für die Glutarsäure und die vorliegende Säure zusammen, so erhält man folgende Reihe:

	K
Bernsteinsäure . . . . .	0.00665
Methylbernsteinsäure . . . . .	0.0086
Antidimethylbernsteinsäure . . . . .	0.0122
Paradimethylbernsteinsäure . . . . .	0.0190
Tetramethylbernsteinsäure . . . . .	0.0320
Glutarsäure . . . . .	0.00475
Dimethylglutarsäure (Mittel) . . . . .	0.00524.

Aus dieser Tabelle ergibt sich ohne Weiteres, dass nach den bis jetzt erkannten Regelmässigkeiten die fragliche Säure nicht in die Reihe der methylirten Bernsteinsäuren gehört.

Anhydrid der Dimethylglutarsäure,

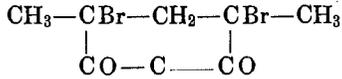


Erhält man die Dimethylglutarsäure etwa 5 Minuten in einem Reagensglase im Sieden — Temperatur der Dämpfe: 278° (Quecksilberfaden bis 150° im Dampf) — so geht sie ohne Verkohlung zum Theil — 10—20 pCt. — in ihr Anhydrid über, welches man durch Behandlung der Masse mit Sodalösung isoliren kann.

Dasselbe Anhydrid gewinnt man in reichlicherer Menge, wenn man die Säure kurze Zeit mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade digerirt und das Reactionsproduct mit Eis und Sodalösung behandelt. Zur völligen Reinigung wird der Körper aus heissem Ligroin, welches ihn schwer aufnimmt, umkrystallisirt. Die Substanz bildet dünne, rechtwinklige Prismen, welche constant bei 92° — 93° schmelzen. (Bischoff und Mintz: 67° — 82°.)

0.1730 g Substanz gaben 0.3765 g Kohlensäure und 0.1121 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$	Gefunden
C	59.16	59.36 pCt.
H	7.04	7.20 »

Anhydrid der  $\alpha$ -Dibrom- $\alpha$ -Dimethylglutarsäure.

Zu einem trocknen Gemisch von 2 g Dimethylglutarsäure und 0.4 g rothen Phosphors liess man langsam Brom tropfen. Die Reaction war anfangs heftig; als sie nachzulassen begann, wurde das Gemisch allmählich bis auf 100° erwärmt. Da mehr Brom verbraucht wurde, als für die Bildung des Bromids einer monobromirten Säure erforderlich war, so wurde mit dem Zusatz von Brom fortgefahren, bis auch bei halbstündigem Digeriren des Gemisches auf dem Wasserbade die Farbe des Broms nicht mehr verschwand. Im Ganzen wurden 9.3 g Brom hinzugefügt, von denen 7 g rasch absorbiert wurden, der Rest nicht mehr vollständig; die Bildung des Bromids der Dibromdimethylglutarsäure verlangte ca. 7.5 g Brom.

Das Reactionsproduct wurde darauf langsam in Eis eingetragen, wobei es zum Theil erstarrte. Nach einiger Zeit wurden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirt, zwischen Fliesspapier gepresst und zum Schluss aus heissem Ligroin, in dem die Substanz schwer löslich ist, umkrystallisirt.

Auf diese Weise erhält man einen Körper, der nach seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften sich als das Anhydrid einer zweifach bromirten Dimethylglutarsäure erweist, dem man nach Analogien die oben gegebene Constitution zuschreiben darf.

I. 0.2168 g Substanz gaben 0.2220 g Kohlensäure und 0.0521 g Wasser.

II. 0.1403 g Substanz gaben nach Carius 0.1760 g Bromsilber.

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_3$	Gefunden		
		I.	II.	
C	28.00	27.93	—	pCt.
H	2.67	2.67	—	»
Br	53.33	—	53.38	»

Die Verbindung krystallisirt in schiefwinkligen Prismen, welche denselben Schmelzpunkt besitzen wie das Anhydrid der bromfreien Säure, nämlich 92°—93°. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt sich der Körper unzersetzt sublimiren.

## Dibromdimethylglutarsäureanhydrid und Natronlauge.

Um womöglich weiteren Aufschluss über die Constitution der beschriebenen Verbindungen zu gewinnen, wurde die Einwirkung von Natronlauge auf das bromirte Anhydrid untersucht.

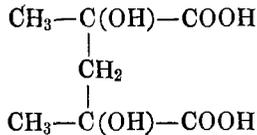
Die fein gepulverte Substanz wurde allmählich in überschüssige mit Eis gekühlte 10procentige Natronlauge eingetragen. Die klare Lösung wurde darauf unter starker Kühlung mit Schwefelsäure bis zum Eintritt der Tropölinreaction versetzt, das ausgeschiedene

Natriumsulfat abfiltrirt und das Filtrat mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterliess beim freiwilligen Verdunsten farblose, sechsseitige Platten, welche bei 95°—96° schmolzen und sich als bromfrei erwiesen. Diese Substanz löst sich leicht in kaltem Wasser und ertheilt demselben saure Reaction. Für die Analyse wurde der mit Aether gewaschene Körper an der Luft getrocknet.

0.1295 g Substanz gaben 0.2070 g Kohlensäure und 0.0715 g Wasser.

Ber. für $C_7H_{12}O_6$	Gefunden
C 43.75	43.59 pCt.
H 6.25	6.16 »

Mangel an ausreichendem Material hat vorläufig eine eingehendere Erforschung der chemischen Natur dieser Verbindung verhindert. Ihre procentische Zusammensetzung ist die einer Dioxydimethylglutarsäure, in dessen erscheint die Existenz einer Verbindung von der Formel



wenig wahrscheinlich, da in dieser Formel beide Hydroxylgruppen sich in  $\gamma$ -Stellung zu einem Carboxyl befinden, also nach sonstigen Analogien starke Neigung zur Lactonbildung vorhanden sein müsste. Sobald neue Mengen Substanz beschafft sind, soll daher das Studium dieses Körpers wieder aufgenommen werden.

Die Thatsache, dass Dimethylglutarsäure bei der Bromirung nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode zwei Atome aufnimmt, während man bisher auf diese Weise ausschliesslich Monobromfett-säuren erhalten hat, liess es wünschenswerth erscheinen, in erster Linie die Glutarsäure selbst in diesem Sinne zu untersuchen.

#### Bromirung der Glutarsäure.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Glutarsäure diente ein fast reines Präparat des Natriumsalzes der genannten Säure, welches wir der Güte des Hrn. Prof. V. Meyer verdanken. Um aus dem Salz die freie Säure zu erhalten, wurde zunächst ihr Silber-salz dargestellt, ein Verfahren, welches eine bessere Ausbeute lieferte als der von Wislicenus und Limpach<sup>1)</sup> eingeschlagene Weg.

Das Natriumsalz wurde in wenig Wasser gelöst und von einer Verunreinigung abfiltrirt, welche zwar löslich in Wasser, aber fast

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 192, 128.

unlöslich in einer concentrirten Lösung des Natriumsalzes ist. Zu dieser Lösung wurde darauf die theoretische Menge Silbernitrat gefügt, das ausgeschiedene Silbersalz abgesaugt und sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschen. Das Salz wurde alsdann in heissem Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelsilber auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Auf diese Weise erhält man ein nahezu farbloses Oel, welches beim Abkühlen rasch erstarrt und am besten aus heissem Benzol, in dem es leicht löslich ist, umkrystallisirt wird. Beim Erkalten der Benzollösung scheidet sich fast die ganze Menge der Säure in weissen Krystallen aus, welche rein sind und bei  $97^{\circ}$  schmelzen.

Die Bromirung der Säure wurde genau in der gleichen Weise vorgenommen, wie es oben bei der Dimethylglutarsäure beschrieben worden ist; die Farbe des Broms verschwand auch bei längerem Erhitzen nicht mehr, nachdem annähernd so viel Brom verbraucht war, als sich für die Bildung des Bromids einer zweifach gebromten Säure berechnet. Zuletzt verlief die Einwirkung des Broms äusserst träge. Das Reactionsproduct, auf zerstoßenes Eis gegossen, stellte ein schweres Oel dar, welches nach langem Stehen unter Wasser bei  $0^{\circ}$  erstarrte und durch Abfiltriren und Pressen zwischen Fliesspapier isolirt wurde. Diese Substanz war wenig beständig, denn sie zersetzte sich schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich an der Luft, rasch bei Gegenwart von Wasser. Für sich erhitzt, zerfiel die Verbindung gänzlich, während das früher beschriebene Anhydrid der Dibromdimethylglutarsäure sich unzersetzt sublimiren lässt. In kalter Soda löste sich die Substanz rasch unter Entwicklung von Kohlensäure auf.

Wenn auch die Unbeständigkeit des Körpers eine Reinigung und Analyse unmöglich machten, so deuten doch die Eigenschaften desselben unzweifelhaft darauf hin, dass in diesem Falle nicht das Anhydrid einer bromhaltigen Säure, sondern ein Säurebromid vorlag. Es tritt somit auch in diesem Falle der die Anhydridbildung erleichternde Einfluss der Methylgruppen in dem verschiedenen Verhalten der Glutarsäure und der zweifach methylirten Glutarsäure deutlich zu Tage.

Versuche, aus dem beschriebenen Bromid die gebromte Säure, bzw. deren weitere Umwandlungsproducte darzustellen, führten zu keinem befriedigenden Ergebniss. Es wurde darauf versucht, aus dem Bromid einen Ester der vermutheten gebromten Säure zu gewinnen. Zu diesem Zweck trug man das rohe Bromid allmählich in einen beträchtlichen Ueberschuss absoluten Alkohols ein und liess alsdann die Lösung langsam in einen mit Kühler verbundenen Siedekolben auf dem Wasserbade eintropfen. Nach Verjagung des überschüssigen Alkohols und des Bromäthyls wurde der rückständige Säureester in Aether aufgenommen, mit sehr verdünnter Sodalösung gewaschen, die

ätherische Lösung getrocknet, der Aether verjagt und darauf der Ester unter vermindertem Druck destillirt. Bei einem Druck von 30 mm ging fast die gesammte Menge ohne sichtbare Zersetzung zwischen 167° und 180° über.

Eine Brombestimmung des Destillats ergab folgenden Werth:  
0.2562 g Substanz gaben nach Carius 0.2533 g Bromsilber.

Berechnet		Gefunden
für $C_9H_{15}BrO_4$	für $C_9H_{14}Br_2O_4$	
Br	29.96	46.24
		42.07 pCt.

Da die Analyse darauf hindeutete, dass das vorliegende Product noch ein Gemisch sei, wurde versucht, durch fractionirte Destillation ein reineres Präparat zu gewinnen. Bei einem Druck von 20 mm wurden zwei ungefähr gleich grosse Fractionen aufgefangen, von denen die erste (A) von 163°—169°, die zweite (B) von 169°—175° überdestillirte.

Bei der Analyse beider Fractionen wurden folgende Zahlen erhalten:

- I. 0.2214 g Substanz A gaben 0.1990 g Bromsilber.
- II. 0.2145 g Substanz B gaben 0.2156 g Bromsilber.

Berechnet		Gefunden	
für $C_9H_{15}BrO_4$	für $C_9H_{14}Br_2O_4$	A	B
Br	29.96	46.24	38.25
			42.77 pCt.

Die gefundenen Zahlen zeigen, dass ein Gemisch von etwa 75 pCt. Dibrom- und 25 pCt. Monobromester vorlag. Offenbar war die, wie bemerkt, schliesslich sehr langsam verlaufende Bromirung der Glutarsäure zu früh unterbrochen worden, wobei noch zu bemerken ist, dass regelmässig ein Theil des zugefügten Broms mit dem entwickelten Bromwasserstoff fortgerissen wird. Leider musste bei der geringen Menge Materials darauf verzichtet werden, den Dibromglutarsäureester im Zustande der Reinheit zu gewinnen. Immerhin beweist schon das vorläufig erhaltene Resultat zur Genüge, dass auch in der Glutarsäure, gerade wie in der Dimethylglutarsäure, mit Hülfe der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode zwei Wasserstoffatome durch Brom ersetzt werden können.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.