

560. C. A. Bischoff: Ueber den sogenannten Isobutenyltricarbonsäureester.

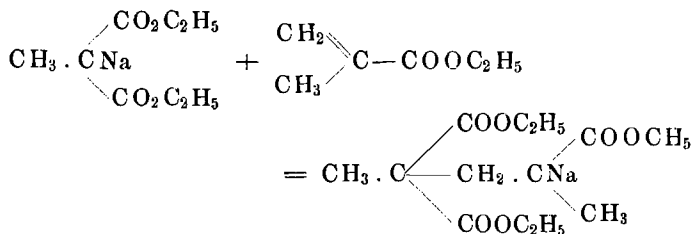
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 21. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In meiner ersten vorläufigen Mittheilung ¹⁾ über die Einwirkung von Bromisobuttersäureester auf Natriummalonsäureester und seine Substitutionsproducte hatte ich die Ueberzeugung ausgesprochen, dass der gebromte Ester Derivate liefere, welche man von dem α - und von dem β -Bromisobuttersäureester ableiten könne, und die Erwartung daran geknüpft, dass von den beiden aus den Verseifungsproducten isolirten Säuren sich die eine als echte Bernsteinsäure, die andere als Glutarsäure erweisen würde. Da es mir jedoch beim weiteren Verfolg der Arbeit nicht gelang, neben der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure die isomere α -Methylglutarsäure zu isoliren, da ferner die gegenseitige Ueberführung der zwei sogenannten Dimethyläthyl-, -propyl und -benzylbernsteinsäuren in einander geglückt war, musste ich, was auch die später ausgeführte Bestimmung des Leitvermögens bestätigte, zu der Annahme kommen, dass diese isomeren Paare einer Gruppe angehörten und der Analogieschluss führte dazu, dieselben als Bernsteinsäuren zu bezeichnen. Da die van't Hoff'sche Theorie die Existenz solcher isomeren trisubstituirten Bernsteinsäuren nicht erklärbar erscheinen liess, sah ich mich genöthigt, durch theoretische Ueberlegungen festzustellen, ob es überhaupt denkbar sei, dass in dem gegebenen Falle eine besondere geometrische Isomerie auftrate, und ich gelangte zu dem Begriff der dynamischen Isomerie. Durch meine weiteren Mittheilungen, sowie durch die fast gleichzeitig bekannt gewordenen Studien von K. Auwers und L. Jackson ²⁾ war es aber sehr zweifelhaft geworden, ob die sogenannte Trimethylbernsteinsäure wirklich eine Bernsteinsäure sei, oder ob dieselbe nicht als symmetrische Dimethylglutarsäure aufgefasst werden müsse. Nachdem ich mich brieflich mit Hrn. K. Auwers über die Theilung des Arbeitsgebietes unterdessen verständigt habe, will ich heute die seitdem von mir aufgefundenen neuen Momente mittheilen, welche meine ursprüngliche Ansicht bestätigen und zugleich in erwünschter Weise die bis jetzt noch gebliebenen Lücken ausfüllen. Die HHrn. K. Auwers und L. Jackson gaben eine nicht unplausible Erklärung für die Entstehung der Dimethylglutarsäure aus

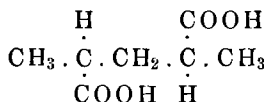
¹⁾ Diese Berichte XXII, 3179.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1599.

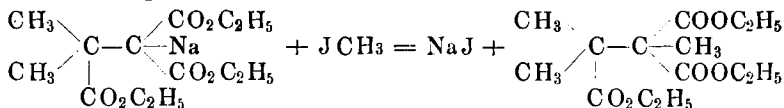
Methylmalonsäureester und Bromisobuttersäureester, welche in folgender Gleichung ihren Ausdruck fand:



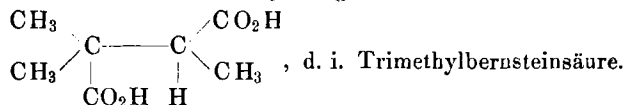
Dass letzterer Ester bei der Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure symmetrische Dimethylglutarsäure liefern müsse, ist ohne Weiteres verständlich:



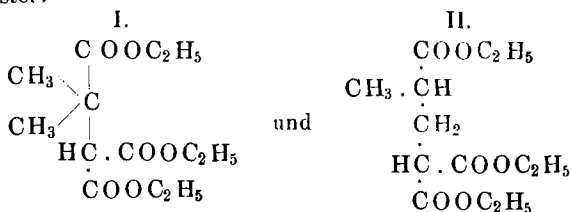
Bei dieser Ueberlegung blieb jedoch unberücksichtigt, dass ich dieselbe Säure aus Isobutenyltricarbonsäureester und Jodmethyl dargestellt hatte:



und durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure.



Wie die im Folgenden beschriebenen Versuche zeigen, kann in der That an der Identität der beiden auf so verschiedenen Wegen dargestellten Säuren nicht gezweifelt werden. Man wäre so, wenn nicht andere Momente zur Beurtheilung der Constitution vorlägen, vor die Wahl gestellt: will man der ersten oder der zweiten Bildungsweise die Beweiskraft für die Constitution der Säuren zuerkennen? Allerdings könnte auch bei der zuletzt beschriebenen Reaction eine Dimethylglutarsäure erwartet werden, wenn man nämlich annimmt, dass der sogenannte Isobutenyltricarbonsäureester aus einem Gemisch zweier Ester:



bestände. Dann aber müsste derselbe bei der Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure neben der aus I erwarteten asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure die II entsprechende α -Methylglutarsäure liefern. Letztere hatten bisher weder Leuckart, noch Barnstein, noch Levy und Engländer zu isoliren vermocht und auch meine in Gemeinschaft mit N. Mintz vorgenommenen diesbezüglichen Versuche hatten, wie früher mitgetheilt, ein negatives Resultat ergeben. Neuerdings konnte ich nun durch eine Abänderung des Trennungsverfahrens nachweisen, dass in der That α -Methylglutarsäure sich neben Dimethylbernsteinsäure bildet, und damit ist meines Erachtens dieser Theil der Reaction vollständig im Sinne der zuerst ¹⁾ gegebenen Aufassung aufgeklärt. Diese Abänderung der Trennungsmethode ist überhaupt zur Zeit für die Trennung von Bernsteinsäuren und Glutarsäuren die beste, die sich nach meinen Erfahrungen in allen analogen Fällen mit Vortheil wird verwenden lassen. Wirft man einen Blick auf die von mir vor einiger Zeit ²⁾ gegebene Tabelle und ergänzt letztere durch die inzwischen gemachten Angaben über die sogenannte Propyldimethylbernsteinsäure ³⁾ so sieht man, dass alle vermeintlichen trisubstituirten Bernsteinsäuren unverhältnissmässig höher siedend als die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure:

Anhydrid der asymm. Dimethylbernsteinsäure . . .	Sdp. 230 ⁰
» » sogen. Trimethylbernsteinsäure . . .	» 282 ⁰
» » » Aethyldimethylbernsteinsäure . . .	» 281 ⁰
» » » Propyldimethylbernsteinsäure . . .	» 280—295 ⁰

Daraus ergibt sich als Trennungsmethode: die fractionirte Destillation der Säuren bezw. Anhydride.

Die erwähnten hohen Siedepunkte sind ein weiteres sehr wichtiges Beweismoment für die Glutarsäureformeln. Freundlicher brieflicher Mittheilung des Hrn. N. Zelinsky zufolge verhält sich seine Dimethylglutarsäure ganz so wie dies weiter unten von den von mir dargestellten Säuren beschrieben ist, was übrigens auch von den HHrn. K. Auwers und L. Jackson erwähnt worden ist.

Nachdem so aus dem Säuregemisch die Dimethylglutarsäure entfernt war, konnte die bis dahin noch nicht aufgefundene echte Trimethylbernsteinsäure nur noch in den niedriger siedenden Fractionen der Anhydride enthalten sein. Diese wurden daher mit besonderer Sorgfalt aufgearbeitet, ergaben jedoch keine Trimethylbernsteinsäure. Unterdessen hatte ich gefunden, dass die Trimethylbernsteinsäure schon früher auf anderem Wege dargestellt worden war und unter

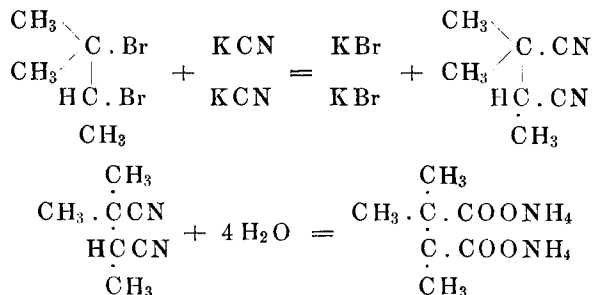
¹⁾ Diese Berichte XXII, 3179.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 657.

³⁾ loc. cit. 1940.

dem Namen Isopimelinsäure im Lehrbuch von Beilstein aufgeführt ist, während das Fehling'sche Handwörterbuch ¹⁾ genauere Angaben über diese zuerst von Bauer und Schuler, später von Hell und Schad näher studirte Säure enthält. Dieselbe besitzt merkwürdiger Weise denselben Schmelzpunkt wie die symmetrische Dimethylglutarsäure. Hrn. Professor Hell bin ich zu sehr grossem Dank verpflichtet, da mir derselbe nicht nur mit grösster Bereitwilligkeit die ausführliche Schad'sche Dissertation zusandte, sondern auch mir zur Vergleichung mit meinen Säuren die in seinem Besitz befindliche Trimethylbernsteinsäure aus Amylenbromid und die ihr isomere Pimelinsäure aus Ricinusöl, welche ebenfalls fast denselben Schmelzpunkt besitzt, zur Verfügung stellte.

Haben schon die Untersuchungen von Hell und Schad die Verschiedenheit der beiden zuletzt genannten Säuren ergeben, so wird dieselbe durch das nunmehr bestimmte Leitvermögen weiter bestätigt, gleichzeitig aber durch die von mir im Folgenden gegebene vergleichende Uebersicht jeder Zweifel darüber genommen, dass die Säuren aus Malonsäureester, nach meiner Methode gewonnen, Dimethylglutarsäuren, die Säure aus Amylenbromid echte Trimethylbernsteinsäure sind:



Nachdem mir in jüngster Zeit aus demselben Bromisobuttersäureester durch Ersatz des Alkohols durch Xylol bei der Einwirkung auf Natriumäthylmalonsäureester die Synthese der echten Aethyltrimethylbernsteinsäure geglückt ist (siehe die folgende Abhandlung von C. A. Bischoff und N. Mintz), darf ich hoffen in kurzer Zeit die Frage zu entscheiden, ob sich diese Säure in eine geometrisch Isomere überführen lässt und damit den endgültigen Entscheid über die Berechtigung oder Nichtberechtigung der Hypothese von der »dynamischen Isomerie« zu bringen. Was dagegen die späterhin von mir gegebene Erweiterung der Hypothese zu der dynamischen Theorie der »stossenden Gruppen« betrifft, so erfährt dieselbe durch neuere Beobachtungen an den Reactionen der Bromisobuttersäureester mit primären

¹⁾ Fehling's Handwörterbuch V, 601.

aromatischen Basen eine sehr beträchtliche Unterstützung, worüber in der nächsten Zeit berichtet werden soll.

Ferner habe ich die Einwirkung von Natriumäthylat, Natriumcarbonat und Natriumacetat auf Bromisobuttersäureester in Angriff nehmen lassen und dabei beobachtet, dass nur die erstere Verbindung eine bemerkenswerthe Umsetzung bewirkt, bei welcher 65 pCt. des Broms bei Verwendung von 100 g Bromester nach einer Stunde als Bromnatrium abgeschieden waren, während bei Natriumcarbonat nach 10stündigem Erhitzen auf 185° nur 3.5 pCt., bei Natriumacetat nur 2.5 pCt. Brom umgesetzt waren. In den letzten beiden Fällen war bei der Aufarbeitung fast der ganze Bromisobuttersäureester innerhalb seiner ursprünglichen Siedegrenzen wiedergefunden worden, während bei der Reaction mit Natriumäthylat nicht unbeträchtliche Mengen niedriger siedender Oele resultirten, mit deren Aufarbeitung wir zur Zeit beschäftigt sind.

561. C. A. Bischoff und K. Jaunsnicker: Ueber Pimelinsäuren verschiedenen Ursprungs.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 21. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Einwirkung von Bromisobuttersäureester auf Natriummalonsäureester.

Die früher¹⁾ angegebene Ausbeute an zwischen 270° und 283° aufgefangenem Isobutenyltricarbonsäureester entsprach 47.5 pCt. der theoretischen Menge.

Wir haben dieselbe etwas erhöht durch Zusammenbringen der Ingredienzien in der Wärme.

A. aus 46 g Natrium 600 ccm Alkohol, 320 g Malonsäureester und 390 g Bromisobuttersäureester wurden gewonnen 290 g zwischen 270° und 283° übergehenden Esters = 53 pCt.

B. aus 40.6 g Natrium, 530 ccm Alkohol, 282.2 g Malonsäureester und 282.2 g Bromisobuttersäureester: 273 g dreibasischer Ester = 56 pCt.

C. aus 23 g Natrium, 300 ccm Alkohol, 160 g Malonsäureester und 195 g Bromisobuttersäureester:

$$\left. \begin{array}{l} \text{zwischen } 270 - 275^{\circ}: 16.6 \text{ g} \\ 275 - 280^{\circ}: 79.1 \text{ »} \\ 280 - 285^{\circ}: 62.4 \text{ »} \end{array} \right\} 158.1 \text{ g} = 58 \text{ pCt.}$$

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 637.