

Krystallsystem hexagonal, rhomboëdrisch-hemiëdrisch.

$$a : c = 1 : 1.0365.$$

Beobachtete Formen:  $\times \{10\bar{1}1\}$ ,  $\times \{01\bar{1}2\}$ ,  $\{11\bar{2}0\}$

Die meisten Krystalle hatten nur die Flächen des Grundrhomboëders ausgebildet; bei einigen traten jedoch die anderen Flächen als schmale Leisten auf. Durchgänge parallel mit dem Grundrhomboëder sehr deutlich.

Messungen:

$10\bar{1}1 : \bar{1}101$	$83^{\circ}.12' - 83^{\circ}.22'$	Mittel $83^{\circ}.18'*$
$10\bar{1}1 : 01\bar{1}2$	$41^{\circ}.33' - 42^{\circ}.8'$	» $41.045'$
$11\bar{2}0 : 10\bar{1}1$	$48^{\circ}.17' - 48^{\circ}.24'$	» $48^{\circ}.20'$
$10\bar{1}1 : 10\bar{1}\bar{2}$	$86^{\circ}.46'$	Ber. $81^{\circ}.1'$

Upsala. Universitätslaboratorium, im Januar 1891.

## 82. N. Zelinsky und A. Besredka: Ueber das gegenseitige Verhalten der Dimethylglutar- und Trimethylbernsteinsäuren und über die stereoisomeren Trimethylbernsteinsäuren.

(Eingegangen am 11. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der vorliegenden Untersuchung, welche noch nicht ganz beendet ist, wollen wir zeigen, dass auch auf künstlichem Wege bereitete gesättigte Verbindungen, welche nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, in zwei isomeren Modificationen existiren können. Solche Fälle der Isomerie werden von der Le Bel-van't Hoff'schen Theorie vorausgesetzt, jedoch unter der Bedingung, dass derartige Isomere ein gleiches und diametral entgegengesetztes optisches Drehungsvermögen besitzen müssen.

Ausserdem müssten wir der Theorie zufolge die Existenz eines dritten, inactiven, aus beiden activen zusammengesetzten, Isomeren voraussetzen, wie es bei den Weinsäuren der Fall ist.

Eine glänzende Bestätigung der scharfsinnigen Le Bell-van't Hoff'schen Hypothese erblicken wir in der vor kurzer Zeit mitgetheilten Arbeit von F. Schardinger<sup>1)</sup>; leider ist diese Arbeit in extenso noch nicht veröffentlicht worden.

<sup>1)</sup> Chem. Zeit. 1890 No. 101 S. 1708. Acad. d. Wissensch., Wien.

Schardinger cultivirte in einer Rohrzuckerlösung einen Pilz, der dem *Bacillus acidi lactici* ähnlich ist, und bemerkte dabei die Bildung der linksdrehenden Milchsäure, welche vollkommen der rechten Fleischmilchsäure entspricht, und beide zusammen bilden die inactive Gährungs-Milchsäure.

Uns interessirte immer die Frage, ob das optische Drehungsvermögen eine nothwendige Folge der Existenz eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms in einer Verbindung sei, wenn dieselbe in zwei stereoisomeren Modificationen existirt.

Als Object unserer Untersuchung wählten wir die Trimethylbernsteinsäure, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält und für uns von um so grösserem Interesse ist, da bis jetzt noch nicht erwiesen ist, was für Eigenschaften die echte Trimethylbernsteinsäure besitzt.

Die schönen Versuche von K. Auwers und L. Jackson<sup>1)</sup> sowie von Bischoff<sup>2)</sup> und Mintz haben die genannten Forscher zu dem Schlusse geführt, dass bei allen von ihnen angewandten Syntheseversuchen keine Trimethylbernsteinsäure erhalten wird, sondern die ihr isomere Dimethylglutarsäure, welche mit der Dimethylglutarsäure mit dem Schmelzpunkt 102—104° C. identisch ist und die von dem Einen von uns vor einiger Zeit erhalten und beschrieben wurde<sup>3)</sup>; so dass in allen Fällen, wo der Reaction gemäss die Bildung der Trimethylbernsteinsäure zu erwarten ist, immer die symmetrische Dimethylglutarsäure mit dem niedrigeren Schmelzpunkte erhalten wurde.

In den Arbeiten von K. Auwers und L. Jackson finden wir zwei Punkte, die, wie es scheint, besonders dafür sprechen, dass die von ihnen erhaltene Säure die symmetrische Dimethylglutarsäure ist. Erstens, ist die Leitfähigkeitsconstante der Säure von Auwers und Jackson ( $K = 0.00505$  und  $K = 0.00543$ )<sup>4)</sup> beinahe identisch mit derjenigen für die Dimethylglutarsäure mit dem Schmelzpunkte 102° bis 104° ( $K = 0,0055$ )<sup>5)</sup>; zweitens, giebt die Säure von Auwers und Jackson bei Einwirkung vom Brom — ein Dibromsubstitut, — was schwerlich der Fall sein würde, wenn diese — Trimethylbernsteinsäure wäre.

Derartige Schlüsse schienen uns von wesentlicher Bedeutung, und auch wir würden die Säure von Auwers und Jackson für identisch mit unserer Dimethylglutarsäure gehalten haben, wenn nicht eine von dem Einen von uns beobachtete Reaction unseren Zweifel erregt hätte.

<sup>1)</sup> Berl. Berichte XXIII, 1599.

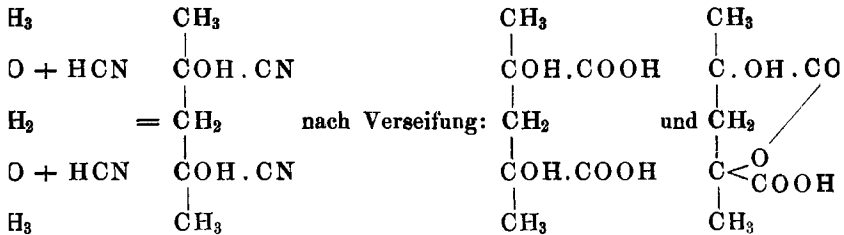
<sup>2)</sup> Ebenda XXII, 3179 u. XXIII, 649, 1464, 3395.

<sup>3)</sup> Ebenda XXII, 2823.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte XXIII, 1602. Zeitschr. f. physik. Chemie VI, 316.

<sup>5)</sup> Zeitschr. für physik. Chemie V, 406.

Die Dibromdimethylglutarsäure von Auwers und Jackson lässt sich durch Ersatz beider Bromatome durch Hydroxylgruppen in Dimethyldioxyglutarsäure überführen, welche ziemlich beständig ist (sie scheidet kein Wasser ab, was bei den  $\gamma$ -Oxysäuren der Fall ist) und den Schmelzpunkt  $95^{\circ}$ — $96^{\circ}\text{C}$  hat. Da die symmetrische Dioxydimethylglutarsäure in der Form ihres Monolactons<sup>1)</sup> von dem Einen von uns noch vor Erscheinen der vorhergenannten Arbeit von Auwers und Jackson erhalten und untersucht worden ist und das Monolacton der Dimethyldioxyglutarsäure jedenfalls auf Grund der Synthese dieser Verbindung aus Acetylaceton und Blausäure die folgende Structur besitzt:



so mussten wir annehmen, dass die Dimethyldioxyglutarsäure von Jackson und Auwers nicht als Derivat der Dimethylglutarsäure zu betrachten ist, und liess uns eher in der Säure von Auwers echte Trimethylbernsteinsäure vermuthen.

Die Erklärung<sup>2)</sup>, welche Auwers und Jackson für die Bildung der symmetrischen Dimethylglutarsäure durch Einwirkung von  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester auf Methylnatriummalonsäureester statt der im Falle eines normalen Verlaufes der Reaction zu erwartenden Bildung der Trimethylbernsteinsäure geben, halten wir für sehr wahrscheinlich, glauben aber dennoch nicht, dass bei Einwirkung von Natriummethylmalonsäureester auf  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester dieser letztere sich gänzlich oder in seiner Hauptmasse durch Abspaltung von Bromwasserstoff in Metacrylsäureester verwandelt, welcher nach Auwers und Jackson sich mit dem Natriummethylmalonsäureester vereinigt und nach Verseifung die symmetrische Dimethylglutarsäure giebt.

Wir sind eher der Meinung, dass, wenn sich auch bei genannter Reaction Dimethylglutarsäure bildet, dies nur in sehr geringer Menge

<sup>1)</sup> Ueber Monolacton der symm. Dimethyldioxyglutarsäure wird in kürzester Zeit mitgetheilt werden. Die krystallographischen Constanten dieser Lactonsäure sind von Hrn. Dr. R. Prendel bestimmt und in Groth's Zeitschrift für Krystallographie Bd. XVIII, Heft 2 beschrieben.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 1604.

geschieht und dass bei der Reaction von Auwers und Jackson, sowie von Bischoff und Mintz als Hauptproduct Trimethylbernsteinsäure entsteht, deren eine Modification in ihren Eigenschaften — der Leitfähigkeitsconstante und dem Schmelzpunkte — und sogar dem Habitus der Krystalle der symmetrischen niedrig schmelzenden Dimethylglutarsäure sehr ähnlich sein kann. — Dass die  $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester ziemlich beständige Verbindungen sind, welche nicht so leicht Bromwasserstoff abspalten, wissen wir bereits aus dem Verhalten dieser Verbindungen zu den Alkalien. So zeigte L. Albiano<sup>1)</sup>, dass sich bei Einwirkung von Alkalien auf  $\alpha$ -Chlorisobuttersäureester hauptsächlich  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure bildet. Auch Engelhorn<sup>2)</sup> bemerkte, dass bei Einwirkung von Baryt und wässerigem kohlelsauren Kali auf  $\alpha$ -Bromisobuttersäure  $\alpha$ -Oxysäure sich immer in grösserer Quantität bildete, Metacrylsäure jedoch in sehr geringer.

Somit besitzt die Annahme von Auwers und Jackson, dass sich bei Einwirkung von  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester auf Methylnatriummalonsäureester hauptsächlich Bromwasserstoff abspaltet und Metacrylsäureester mit Methylnatriummalonsäureester vereinigt, wenig Wahrscheinlichkeit.

Was Bischoff's (loco citato) und seiner Schüler Arbeiten über die Trimethylbernsteinsäure betrifft, und überhaupt über die Trisubstitute der Bernsteinsäuren, so ersehen wir aus diesen Arbeiten, besonders aus der letzten Arbeit von Bischoff<sup>3)</sup>, dass er, gleich Auwers und Jackson, annimmt, dass alle sogenannten trisubstituirten Bernsteinsäuren, darunter auch die Trimethylbernsteinsäure, welche auf synthetischem Wege aus verschiedenen Derivaten des Malonsäureesters und aus  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester erhalten worden sind, nichts anderes, als symmetrisch substituirte Glutarsäuren sind, das heisst, die auf diesem Wege erhaltene »sogenannte« Trimethylbernsteinsäure ist eigentlich die symmetrische Dimethylglutarsäure, Aethyldimethyl- und Propyldimethylbernsteinsäuren sind nach Bischoff Methyläthyl- und Methylpropylglutarsäuren.

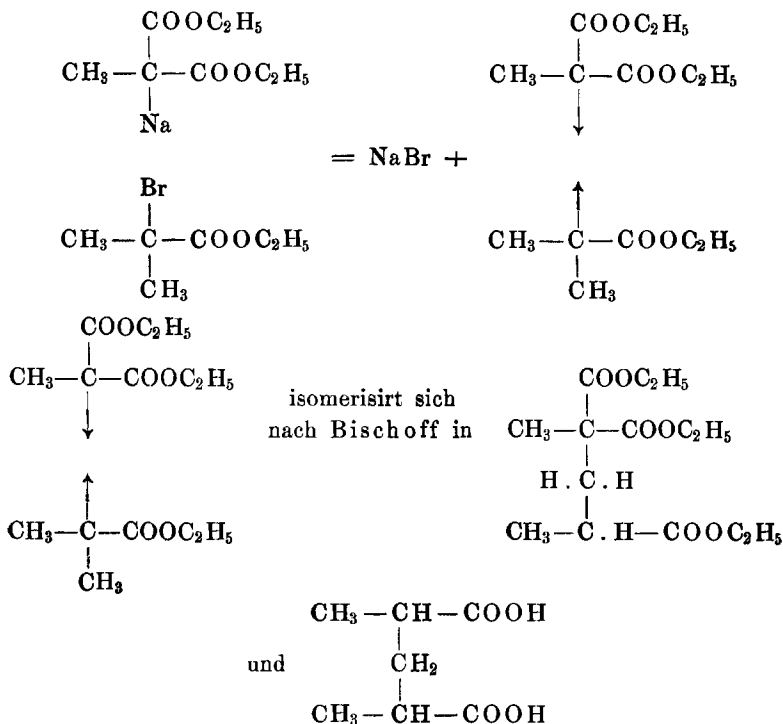
Obwohl Bischoff demnach mit den Erklärungen von Auwers und Jackson über die Bildung von Dimethylglutarsäure bei jenen Reactionen, wo man eigentlich die Bildung von Trimethylbernsteinsäure erwarten sollte, nicht einverstanden ist, nimmt er dennoch an, sich auf die »dynamische Wirkung der stossenden Gruppen«<sup>4)</sup> stützend, dass die trisubstituirten Bernsteinsäuren sich im Augenblicke ihrer Bildung in disubstituirte Glutarsäuren isomerisiren.

1) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1878, 704.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 200, 68 — 70.

3) Diese Berichte XXIII, 3403.

4) Diese Berichte XXIII, 1467, 1950.



Die dynamischen Vorstellungen Bischoff's<sup>1)</sup>, welche wir keineswegs mit ihm theilen können, nicht weiter erörternd, glauben wir aber, dass die Dimethylglutarsäure (die »sogenannte« Trimethylbernsteinsäure) Bischoff's und Dimethylglutarsäure Auwer's und Jackson's echte Trisubstitute der Bernsteinsäure sind.

Um seine Annahmen zu bekräftigen, führt Bischoff<sup>2)</sup> sowie auch Auwers die Leitfähigkeitsconstanten der von ihnen erhaltenen Säuren an und finden die letzteren denen der Glutarsäurereihe sehr nahe. Was den Habitus der Krystalle und den Schmp. 105° anbelangt (die Löslichkeit seiner Säure hat Bischoff leider nicht bestimmt), so können dieselben nicht als genügendes Zeugnis für die Identität der »sogenannten« Trimethylbernsteinsäure oder Dimethylglutarsäure von Bischoff und Auwers mit der von einem von uns erhaltenen Dimethylglutarsäure 102—104° dienen.

Einen viel wesentlicheren Beweis dafür, dass die Säure von Bischoff der Glutarreihe angehört, sehen wir darin, dass die »sogenannte« Trimethylbernsteinsäure beziehungsweise Dimethylglutarsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 624.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 1952—1958.

Bischoff's <sup>1)</sup>, wie es aus seinen Versuchen hervorgeht, beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bis 230—250° C. in eine schwer lösliche Modification übergeht, id est, die »sogenannte« Trimethylbernsteinsäure oder Dimethylglutarsäure Bischoff's mit dem Schmp. 105° C. geht in die Dimethylglutarsäure mit dem Schmp. 128° über, welche von dem Einen von uns erhalten und beschrieben wurde <sup>2)</sup>.

Solches Verhalten aber der Säure Bischoff's beim Erhitzen mit Salzsäure könnte erst dann von wesentlichem Werthe sein für den Beweis, dass seine Säure eine wirkliche Dimethylglutarsäure ist, wenn früher erwiesen wäre, dass die echten symmetrischen Dimethylglutarsäuren sich ebenso zum Erhitzen mit Salzsäure verhalten, wie die symmetrisch substituirtten Bernsteinsäuren, das heisst, dass die leichter lösliche und bei niedrigerer Temperatur schmelzende Modification in schwerer lösliche und bei höherer Temperatur schmelzende übergeht.

Indessen haben wir auf Grund der Versuche, welche mit unseren symmetrischen Dimethylglutarsäuren angestellt wurden, die wir der Synthese nach <sup>3)</sup> für echte symmetrische Dimethylglutarsäuren zu halten berechtigt sind, ein derartiges Verhalten, wie bei den substituirtten Bernsteinsäuren, nicht beobachtet.

Die leichter lösliche symmetrische Dimethylglutarsäure (Schmp. 102—104° C.) wurde erst mit Wasser, sodann mit concentrirter Salzsäure bei 220—240° C. erhitzt, wobei kein Uebergang in die schwer lösliche bei 127—128° schmelzende Modification zu bemerken war.

Kennzeichnend für die symmetrischen Dimethylglutarsäuren ist ein ganz entgegengesetztes Verhalten, nämlich: die schwer lösliche symmetrische Dimethylglutarsäure mit dem Schmp. 127 bis 128° geht beim Erhitzen mit Salzsäure bis 200° C. gänzlich in die leicht lösliche Modification mit dem Schmp. 102 bis 104° über. Ein derartiges Verhalten wird auch bei den symmetrischen Diäthylglutarsäuren beobachtet.

Somit ist das Verhalten der stereoisomeren Glutarsäuren ganz entgegengesetzt demjenigen, welches bei den stereoisomeren Bernsteinsäuren bemerkt wird. Aus diesem Umstande erlauben wir uns zu schliessen, dass die »sogenannte« Trimethylbernsteinsäure oder Dimethylglutarsäure von Bischoff und Auwers, sowie auch die anderen »sogenannten« trisubstituirtten Bernsteinsäuren oder bisubstituirtten Glutarsäuren Bischoff's und seiner Mitarbeiter echte Trisubstitute der Bernsteinsäuren sind (dadurch erklärt sich auch, warum Bischoff

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 3404.

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

<sup>3)</sup> Ibidem.

einen Uebergang der bei niedrigerer Temperatur schmelzenden Säure in die bei höherer schmelzende bemerkte), zu denen vielleicht wegen etwas abnormen Verlaufs der Reaction von  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester auf Methylnatriummalonsäureester sich in geringer Quantität gebildete Dimethylglutarsäure hinzumengte.

Folgender Versuch zeigt einen weiteren wesentlichen Unterschied, der bei den echten symmetrischen Dimethylglutarsäuren beobachtet wird.

Die Dimethylglutarsäure mit dem Schmelzpunkte  $102-104^{\circ}\text{C}$ . wurde, um ihr Anhydrid zu erhalten, in einem zugeschmolzenen Rohre mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid auf  $130^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach der Behandlung des Reactionproductes mit Eiswasser und Soda, verblieb eine ölarartige Substanz, welche in kurzer Zeit erstarrte. Nachdem die Substanz aus heissem Ligroin umkrystallisirt war (sogar in heissem Ligroin ist das Anhydrid schwer löslich), erhielten wir federartige Krystalle des Anhydrids mit dem Schmelzpunkte  $84^{\circ}-86^{\circ}\text{C}$ .

Dieses Anhydrid ging beim Erhitzen mit Wasser ziemlich leicht in Lösung und nach Abdampfen der wässerigen Lösung erhielten wir eine krystallinische Säure mit dem Schmelzpunkte  $120^{\circ}-121^{\circ}\text{C}$ . Nach abermaliger Krystallisation aus Wasser schieden sich die charakteristischen prismatischen Krystalle der schwer löslichen symmetrischen Dimethylglutarsäure mit dem Schmelzpunkte  $127^{\circ}$  bis  $128^{\circ}$  aus.

Somit ist der Uebergang der leicht löslichen Modification der symmetrischen Dimethylglutarsäure mit dem Schmelzpunkte  $102-104^{\circ}\text{C}$ . durch das Anhydrid in die schwer lösliche Modification mit dem Schmelzpunkte  $127^{\circ}-128^{\circ}\text{C}$  erwiesen.

Hier ersehen wir auch ein ganz anderes Verhalten, wie bei den symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren, bei denen durch das Anhydrid (Schmelzpunkt  $87^{\circ}$ ), welches beiden Modificationen gemein ist, durch Addition von Wasser grösstentheils die leicht lösliche und bei niedrigerer Temperatur schmelzende Modification erhalten wird.

Somit besitzen die symmetrischen Dimethylglutarsäuren, wie aus unseren Versuchen hervorgeht, die vorher erwähnten charakteristischen Kennzeichen, durch welche sie sich von den symmetrisch substituirten Bernsteinsäuren unterscheiden.

Die Frage über die Anhydride verdient eine gründlichere Untersuchung, aber schon jetzt kann man sagen, dass den beiden Dimethylglutarsäuren ein und dasselbe Anhydrid mit dem Schmelzpunkte  $84^{\circ}$  bis  $86^{\circ}\text{C}$ .<sup>1)</sup> gemein ist; durch Addition von Wasser bildet sich aus

<sup>1)</sup> Das Anhydrid der Dimethylglutarsäure von Auwers schmilzt bei  $92^{\circ}-93^{\circ}$  (diese Berichte XXIII, 1613), in welche Säure dieses Anhydrid durch Addition von Wasser übergeht, wird von Auwers in seiner Abhandlung nicht erwähnt.

diesem Anhydrid die schwer lösliche Dimethylglutarsäure mit dem Schmelzpunkte  $127^{\circ}$ — $128^{\circ}$ .

Alles bis jetzt Erwähnte spricht, unserer Meinung nach, genug dafür, dass bei den Versuchen von Bischoff und Auwers sich hauptsächlich nicht Dimethylglutarsäure, sondern echte Trimethylbernsteinsäure bildet, welche von den genannten Forschern grösstentheils in einer Modifikation erhalten wurde.

Auf Grund der soeben entwickelten Betrachtungen, dass die »sogenannten« Trimethylbernsteinsäuren von Bischoff und Auwers die echten Trimethylbernsteinsäuren, aber nicht Dimethylglutarsäuren darstellen, haben wir neue Versuche zur Synthese von Trimethylbernsteinsäure angestellt.

### Trimethylbernsteinsäure.

In der Absicht, eine neue Synthese der Trimethylbernsteinsäure auszuführen, wurde die Einwirkung von  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester auf Natriumcyanpropionsäureester untersucht.

$\alpha$ -Bromisobuttersäureester wurde aus Isobuttersäure von Kahlbaum, die zuvor einer fractionirten Destillation unterworfen war, dargestellt. Für die Bromirung wurde diejenige Fraction genommen, die bei  $154^{\circ}$ — $155,05^{\circ}\text{C}$  übergang. Aus 400 g Isobuttersäure haben wir 290 g der Säure isolirt, die den oben angegebenen Siedepunkt hatte; die übrige Menge siedete viel höher und stellt somit die käufliche Isobuttersäure kein einheitliches chemisches Präparat dar.

Die Bromirung der Säure wurde nach der von dem Einen von uns seit einiger Zeit vorgeschlagenen Methode<sup>1)</sup> ausgeführt und gab etwas über 90 pCt. der theoretischen Ausbeute. Um diesen Ester in möglichst reinem Zustande zu haben, wurde derselbe noch in luftverdünntem Raume fractionirt, wobei Alles fast ohne Rückstand bei  $119^{\circ}$  bis  $122^{\circ}\text{C}$ . (206—210 mm) übergang.

Die Elementaranalyse dieses Esters ergab:

0.2428 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0.3276 g Kohlensäure und 0.1242 g Wasser.

0.1 g Substanz gaben nach Carius 0.0962 g Bromsilber.

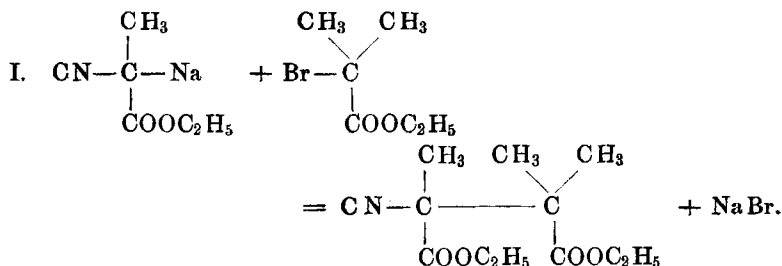
	Versuch	Theorie für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrO}_2$
C	36.75	36.93 pCt.
H	5.68	5.64 »
Br	40.93	41.02 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2026.

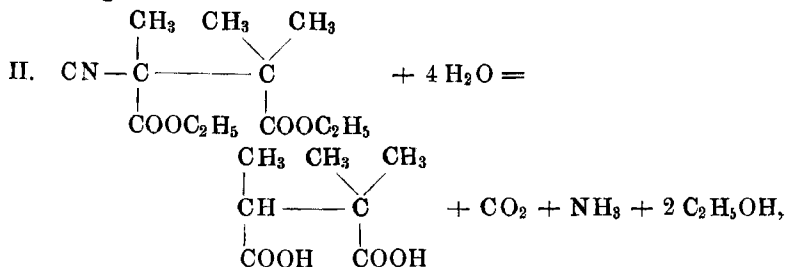
Diese Berichte XXI, 3401.



Die Synthese der Trimethylbernsteinsäure, von  $\alpha$ -Cyanpropionsäureester, Natrium und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester ausgehend, kann durch folgende Reaction ausgedrückt werden:



Der auf diese Weise erhaltene Trimethylcyanbernsteinsäureester hätte bei Verseifung und Spaltung mit Salzsäure oder Schwefelsäure die Trimethylbernsteinsäure ergeben müssen gemäss folgender Gleichung:



was auch thatsächlich der Fall war.

Die Reaction wurde unter folgenden Bedingungen ausgeführt: zur alkoholischen Lösung des Natriums (5.4 g) wurde allmählich  $\alpha$ -Cyanpropionsäureester<sup>1)</sup> mit dem Siedepunkt  $195^\circ - 200^\circ \text{C}$ . (30 g) hinzugesetzt. Darauf wurde auf einmal die ganze Menge des  $\alpha$ -Bromisobuttersäureesters zugesetzt. Die Ingredienzien wurden gemäss Gleichung I genommen.

Die Mischung wurde in ein heisses Wasserbad gestellt, wobei sofort eine Ausscheidung von Natriumbromid zu bemerken war. Um die Reaction zu Ende zu führen, wurde das Gemisch 5—6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Der Ueberschuss von Alkohol wurde abdestillirt und zum Reactionsproduct Wasser zugesetzt. Hierbei schied sich ein schweres, öliges Product ab, welches mit Aether extrahirt wurde und nach Verdunsten des Aethers wurde das ölige Reactionsproduct behufs Beseitigung des unveränderten  $\alpha$ -Bromisobuttersäureesters und  $\alpha$ -Cyanpropionsäureesters einer Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Das gesuchte Substitutionsproduct ist nicht mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3162.

Wasserdämpfen flüchtig und bleibt der Hauptmasse nach im Kolben zurück. Dieses ölige Product wurde durch ein trockenes Filter abfiltrirt und in luftleerem Raume destillirt. Bei gewöhnlichem Drucke siedet dieses Oel ohne Zersetzung bei 275—285° C.; bei 25—30 mm geht es ohne Rückstand bei 185—195° über. Dem Siedepunkte wie auch dem Nitrilgeruche nach erinnert dieses Oel an substituirten Cyanbernsteinsäureester.

Die Stickstoffbestimmung hat folgende Zahlen ergeben:

0.1722 g Substanz gaben 9.1 ccm feuchten Stickstoff bei 761 mm und 16° C.		
	Versuch	Theorie für $C_{12}H_{19}NO_4$
	N 6.12	5.80 pCt.

Daraus ergibt sich, dass der von uns dargestellte Ester die Zusammensetzung eines Trimethylcyanbernsteinsäureesters hat.

Aus 30 g  $\alpha$ -Cyanpropionsäureester haben wir ca. 27 g Trimethylcyanbernsteinsäureesters erhalten.

#### Verhalten des Trimethylcyanbernsteinsäureesters beim Kochen mit Schwefelsäure.

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (1 Vol. Ester wurde in 1 Vol. concentrirter Säure gelöst und dann Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt) war die Verseifung in ca. 3—4 Stunden zu Ende. Nach dem Erkalten schied sich aus der Lösung in beträchtlicher Menge eine Krystallisation als undurchsichtige, braun gefärbte Krystalle ab.

Diese Krystallisation (A) wurde auf dem Asbestfilter abgesaugt und das Filtrat mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren blieb eine ölige Säure zurück, die bald auskrystallisirte. Diese letzte Krystallisation wollen wir vorläufig mit (B) bezeichnen.

#### Untersuchung der Säure (A).

Die Krystalle der Säure (A) wurden auf Thonteller gelegt und aus heissem Benzol umkrystallisirt. Nach dem Erkalten des letzteren schied sich eine ziemlich beträchtliche Krystallisation in ganz reinem Zustande ab, die einen Schmelzpunkt von 75—115° C. zeigte. Dieser in zu weiten Grenzen liegende Schmelzpunkt hat uns auf die Vermuthung gebracht, dass wir es wenigstens mit zwei oder mehr Säuren zu thun haben.

Vorausgesetzt, dass diese Krystallisation (75—115° C.) eine Mischung von zwei isomeren Säuren darstellt, von denen eine einen höheren, die andere einen niedrigeren Schmelzpunkt haben könnte, haben wir diese Mischung einer Analyse unterworfen mit folgendem Resultat:

- I. 0.1674 g Säure (75—115°) bei Verbrennung im Luftstrome gaben 0.3217 g Kohlensäure und 0.1138 g Wasser.
- II. 0.2196 g Säure (75—115°) gaben 0.4220 g Kohlensäure und 0.1508 g Wasser.

	Versuch		Theorie für $C_7H_{12}O_4$
	I.	II.	
C	52.41	52.41	52.5 pCt.
H	7.55	7.62	7.5 »

Die Benzollösung, aus welcher sich die soeben analysirte Krystallisation ( $75-115^{\circ}$ ) abgeschieden hatte, wurde auf dem Wasserbade verdampft, die zurückgebliebene krystallinische Säure in Ammoniumsalmz übergeführt und daraus in üblicher Weise das Silbersalmz bereitet. Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Zahlen:

0.2426 g des Silbersalmzes gaben 0.1398 g Silber.

	Versuch	Theorie für $C_7H_{10}O_4Ag_2$
Ag	57.62	57.74 pCt.

Auf Grund dieser Daten ergibt sich, dass die Krystallisation ( $75-115^{\circ}$ ), die nach der Verseifung des Trimethylcyanbernsteinsäureesters abgeschieden wurde, wirklich eine Mischung von wenigstens zwei oder vielleicht noch mehr Säuren darstellt, die alle die Zusammensetzung der Trimethylbernsteinsäure haben.

Da die Krystalle ( $75-115^{\circ}$ ) in Wasser sehr leicht löslich waren, so wurden sie einer fractionirten Krystallisation aus Benzol, Ligoïn und einer Mischung dieser beiden unterworfen. Die Krystallisation (A) wurde in heissem Benzol gelöst; die Krystalle (der geringere Theil), die sich nach dem Erkalten abschieden, gaben einen Schmelzpunkt  $80-120^{\circ}$ ; die Benzollösung wurde über Schwefelsäure gestellt und ergab eine neue Krystallisation, die bei  $80-100^{\circ}$  schmolz (der grössere Theil).

Die Krystallisation ( $80-100^{\circ}$ ) wurde in einer geringen Menge Benzol gelöst, zu dieser Lösung eine 20 mal grössere Menge Ligoïn hinzugesetzt; um die Verdunstung des Ligoïns zu verzögern, wurde die Krystallisationsschale mit einem Glasdeckel bedeckt. Am andern Tage hatten sich am Boden und den Wänden der Schale Krystalle in Gestalt von matten Häufchen abgeschieden; unter diesen waren, wenn auch in geringerer Menge, ganz durchsichtige Krystalle zu bemerken, theils angesammelte Häufchen, theils einzelne durchsichtige prismatische Krystalle.

Der Schmelzpunkt der in geringer Menge vorhandenen durchsichtigen Krystalle liegt bei  $125^{\circ}$ , wobei bei ca.  $110^{\circ}$  eine kleine Sinterung zu bemerken war. Daraus ist zu ersehen, dass den Krystallen  $125^{\circ}$  in äusserst geringer Menge die matten Krystalle, die bei 100 bis  $101^{\circ}$  schmelzen, beigemischt waren, was die vorherige Sinterung der ersteren Krystalle bedingte. Einige durchsichtige Krystalle, auf deren Oberfläche keine matten Krystalle zu bemerken waren, wurden gesammelt und diese ergaben einen Schmelzpunkt  $137-140^{\circ}$ .

Auf diese Weise gelang es, die Krystallisation (A) schliesslich in zwei Fractionen zu theilen, die sowohl der äusseren Gestalt, als auch ihren Schmelzpunkten nach ganz verschieden sind.

Eine Mischung annähernd gleicher Theile der beiden Fractionen hat den Schmelzpunkt 95—107°.

#### Die Untersuchung der Krystallisation (B).

Die Krystallisation (B), die durch Extraction des Filtrates mit Aether erhalten wurde, erwies sich auch in Benzol leicht und in Ligroïn schwer löslich. Nach dem Auflösen in geringer Menge heissen Benzols wurde Ligroïn bis zu beginnender Trübung hinzugesetzt; nach einiger Zeit zeigten sich Krystalle in Gestalt kleiner matter Körnchen, die von einander getrennt lagen, und zwischen denen zuweilen gut ausgebildete durchsichtige Prismen zu bemerken waren.

Die Benzol-Ligroïnlösung wurde von diesen Krystallen abgossen und zu dieser ein Ueberschuss von Ligroïn bis zur Trübung zugesetzt; durch gelindes Erwärmen wurde die Lösung durchsichtig und zur Krystallisation hingestellt.

Am anderen Tage hatten sich sehr viele Krystalle abgesetzt, die zur Hälfte aus kleinen matten Körnchen, ganz ähnlich den durch die frühere Krystallisation erhaltenen, und aus gut ausgebildeten durchsichtigen prismatischen Krystallen bestanden.

Der Schmelzpunkt der matten Körnchen lag bei 93—95° und der prismatischen, Rhomboëdern sehr ähnlichen, bei ca. 123°.

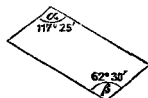
Die Benzol-Ligroïnlösung wurde aufs Neue von diesen Krystallen abgossen, und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde eine ziemlich beträchtliche Menge einer öligen organischen Säure erhalten, die, über Schwefelsäure gestellt, bald zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrte. Wir wollen diese Krystalle mit (C) bezeichnen. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie in einer Mischung von wenig Benzol und viel Ligroïn leicht löslich sind.

Die Krystallisationen 93—95° und 125° wurden behufs vollständigerer Trennung in ihre Bestandtheile nochmals in geringer Menge warmen Benzols gelöst und darauf mit sehr viel Ligroïn versetzt. Bei langsamer Verdunstung (gewöhnliche Temperatur) wurde eine Krystallisation erhalten, die aus durchsichtigen, grösstentheils getrennten, gut ausgebildeten Krystallen und matten, auch getrennten Körnchen, bestand. Eine ziemlich beträchtliche Menge sowohl dieser, als auch jener konnte mit einer Pincette in ganz reinem Zustande ausgelesen werden.

Bei einer vorläufigen krystallographischen Untersuchung, die von H. Sidorenko, Assistent am hiesigen Mineralogischen Institut, aus-

geführt wurde, erwiesen sich die durchsichtigen, gut ausgebildeten

Krystalle als Rhomboëder des hexagonalen Systems.



Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 140—141° C.). Sie sind also identisch mit den Krystallen (137—140°), die aus Krystallisation (A) erhalten wurden.

Der Schmelzpunkt der matten Körnchen lag bei 100—101° C., auch diese Krystalle sind mit den aus der Krystallisation (A) früher erhaltenen matten Krystallen identisch.

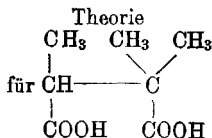
Sehr charakteristisch für die Säure 100—101° als auch für die Säure 140—141° C. ist der Umstand, dass nach dem Schmelzen im Capillarrohre und folgenden Erhitzen auf etwa 200° ein Ausscheiden von Gasbläschen zu bemerken ist, was besonders bei der Säure 140—141° C. der Fall ist, die schon bei ca. 160° augenscheinlich Wasser abspaltet.

Ein ähnliches Verhalten beim Erhitzen auf 200° bemerken wir nicht bei den stereoisomeren Dimethylglutarsäuren.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

- I. 0.1227 g der Säure 140—141° gaben 0.2355 g Kohlensäure und 0.0818 g Wasser.  
 II. 0.1159 g der Säure 100—101° gaben 0.2240 g Kohlensäure und 0.0804 g Wasser.

	Versuch		Theorie
	I.	II.	
C	52.35	52.7	52.5 pCt.
H	7.41	7.7	7.5 „



Die Säuren haben demnach die erwartete procentische Zusammensetzung einer Trimethylbernsteinsäure. Bei fractionirter Krystallisation wurden noch zwischenliegende Fractionen erhalten, die in den Grenzen einiger Grade schmolzen, und zwar I. 100—110° und II. 102—107°, deren Analyse zeigte, dass auch diese Fractionen eine Mischung der Trimethylbernsteinsäuren oder deren Isomeren darstellen.

- I. 0.2271 g der Säure 100—110° ergaben bei Verbrennung 0.1486 g Wasser und 0.4350 g Kohlensäure.  
 II. 0.1960 g der Säure 102—107° ergaben bei Verbrennung 0.1358 g Wasser und 0.3768 g Kohlensäure.

1) Der Schmelzpunkt ist wegen Anhydridbildung nicht scharf zu bestimmen und von der Art des Erhitzens abhängig; bei schnellem Erhitzen beginnt die gepulverte Säure bei etwa 137° zu erweichen und ist bei 141° vollständig geschmolzen.

	Versuch		Theorie für $C_7H_{12}O_4$
	I.	II.	
C	52.25	52.3	52.5 pCt.
H	7.27	7.7	7.5 »

Aus der Fraction (102—107°), die grösstentheils aus einem niedrig schmelzenden Isomeren bestand, wurde durch Kochen mit Calciumcarbonat ein Calciumsalz dargestellt. An der Luft getrocknet ergab das Salz bei der Analyse folgendes Resultat:

0.2444 g lufttrockenes Salz verloren 0.0452 g Wasser bei 125° und ergaben nach Glühen 0.055 g Calciumoxyd.

	Versuch	Theorie	
		für $C_7H_{10}CaO_4$	für $C_7H_{10}CaO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$
CaO	27.96	28.28	— pCt.
H <sub>2</sub> O	18.49	—	18.52 »

Daraus ergibt sich, dass das Calciumsalz mit 3.5 Molekülen Krystallwasser krystallisirt.

Zur Vergleichung wurde auch das Calciumsalz der leicht löslichen symmetrischen Dimethylglutarsäure (Schmelzpunkt 102—104°) dargestellt. An der Luft getrocknet, wurde das Salz analysirt:

0.2678 g lufttrockenes Salz verloren 0.0412 g Wasser bei 125° und ergaben nach Glühen 0.0642 g Calciumoxyd.

	Versuch	Theorie	
		für $C_7H_{10}CaO_4$	für $C_7H_{10}CaO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$
CaO	28.33	28.28	— pCt.
H <sub>2</sub> O	15.38	—	15.38 »

Die beiden Salze unterscheiden sich also durch ihren Krystallwassergehalt; dieser Umstand ist noch ein weiterer Beweis, dass die von uns erhaltene bei 102—107° schmelzende Trimethylbernsteinsäure nicht identisch mit der niedrig schmelzenden Dimethylglutarsäure (102—104°) ist.

Die Krystallisation (C), die bei gewöhnlicher Temperatur in einer Mischung von Benzol und Ligroin leicht löslich ist, erwies sich als eine Säure mit dem Schmelzpunkt 70° (68—74°). Die Verbrennungen ergaben Resultate, die gut mit der Zusammensetzung der Trimethylbernsteinsäure stimmen:

I. 0.1542 g der Säure (68—74°) gaben 0.2894 g Kohlensäure und 0.1049 g Wasser.

II. 0.1236 g der Säure (68—74°) gaben 0.2377 g Kohlensäure und 0.0842 g Wasser.

	Versuch		Theorie für $C_7H_{12}O_4$
	I.	II.	
C	52.77	52.45	52.5 pCt.
H	7.56	7.56	7.5 »

Das Ergebniss der vorliegenden Arbeit regt in mehrfacher Beziehung zu weiteren Untersuchungen an, aber schon jetzt ist man berechtigt, folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Das Product der Reaction von  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester auf Natriumcyanpropionsäureester ist Trimethylecyanbernsteinsäureester, der nach Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure Trimethylbernsteinsäure liefert;

2. die Trimethylbernsteinsäure, als eine Verbindung, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, kann in zwei stereo-isomeren Formen mit den Schmelzpunkten  $100-101^{\circ}$  und  $140-141^{\circ}$  existiren:

3. bei der von uns untersuchten Reaction ist eine Entstehung von stereo-isomeren Dimethylglutarsäuren bis jetzt nicht beobachtet worden.

Was aber die Säure mit dem Schmelzpunkte  $68-74^{\circ}$  betrifft, so schien die Annahme die natürlichste, sie sei der Hauptmenge nach niedrig schmelzende Trimethylbernsteinsäure; durch eine weitere Untersuchung soll diese Frage erledigt werden.

Die Trimethylbernsteinsäure ( $100-101^{\circ}$  C.) schmilzt zwar bei einer Temperatur, die der niedrig schmelzenden symmetrischen Dimethylglutarsäure ( $102-104^{\circ}$ ) sehr nahe kommt, unterscheidet sich aber von der letzteren durch ihre viel leichtere Löslichkeit in warmem Benzol.

Zur weiteren Charakterisirung der von uns erhaltenen Trimethylbernsteinsäuren schien es uns wichtig, das elektrische Leitvermögen dieser Säuren zu bestimmen und den erhaltenen Werth mit der Constante für die Dimethylglutarsäure vom Schmelzpunkt  $102-104^{\circ}$ <sup>1)</sup> zu vergleichen. Für die letztere Säure hat bekanntlich Bethmann<sup>2)</sup>  $K = 0.0055$  gefunden. Wir haben selbst noch einmal für unsere Dimethylglutarsäure ( $102-104^{\circ}$ ) die Leitfähigkeit bestimmt und dabei auch  $K = 0.0055$  gefunden.

Die beiden Trimethylbernsteinsäuren haben folgende Werthe gegeben:

Trimethylbernsteinsäure	$100-101^{\circ}$	$- K = 0.0063$
»	$140-141^{\circ}$	$- K = 0.0322.$

Auf diese Weise ergibt sich, dass die Constanten des elektrischen Leitvermögens unserer Trimethylbernsteinsäuren ziemlich verschieden von der Constante für symmetrische Dimethylglutarsäure ( $102-104^{\circ}$ ) sind. Dieser Unterschied tritt besonders für die bei  $140-141^{\circ}$  schmelzende Trimethylbernsteinsäure hervor, die eine 5.1 mal grössere Constante, als die ihr entsprechende stereo-isomere Säure mit dem Schmelzpunkte  $100-101^{\circ}$  hat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 2823.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. V, 406.

Dass die stereoisomeren Säuren der Bernsteinsäurereihe sich durch ihre Leitfähigkeit bedeutend von einander unterscheiden können, sieht man schon aus dem Verhalten der symmetrischen Dimethyl- und Diäthylbernsteinsäuren, daher ist es nicht unmöglich, dass die eine stereoisomere Trimethylbernsteinsäure (140—141°) 5.1 mal besser leitet, als die andere Trimethylbernsteinsäure (100—101°), die fast dieselbe Constante ( $K = 0.0063$ ) wie die Bernsteinsäure selbst hat ( $K = 0.0066$ ).

Es ist bemerkenswerth, dass ein ziemlich bedeutender Unterschied in der elektrischen Leitfähigkeit der gesättigten stereoisomeren Säuren nur bei den Säuren der Bernsteinsäurereihe beobachtet werden kann, während bei den stereoisomeren Säuren, deren Kohlenstoffatome, die mit Carboxylgruppen beladen sind, durch eine oder mehrere Methylgruppen getrennt sind, fast immer dieselbe Constante des elektrischen Leitvermögens zu beobachten ist. Ein solches Verhalten kann durch die Leitfähigkeit der beiden stereoisomeren Dimethylglutarsäuren und Dimethyladipinsäuren illustriert werden:

Symm. Dimethylglutarsäure	102—104°	— 0.0055	} 1)
»	»	127—128°	
» Dimethyladipinsäure	74—76°	— 0.0042	} 2)
»	»	140—141°	

Die beiden symm. Dimethyladipinsäuren sind von dem Einen von uns dargestellt und untersucht worden; eine Mittheilung über diese Säuren wird demnächst erscheinen.

Es muss noch hervorgehoben werden, dass unsere Trimethylbernsteinsäure (100—101°) nicht identisch ist mit der Isopimelinsäure von Bauer und Schuler<sup>2)</sup>. Die Säure von Bauer und Schuler wurde von Hell und Schad näher untersucht und als Trimethylbernsteinsäure<sup>3)</sup> beschrieben. Der Schmelzpunkt dieser Säure (Hell'sches Originalpräparat) liegt nach Bestimmung von Bischoff<sup>4)</sup> bei 100 bis 106°. Da die von Hell und Schad erhaltene Amylenpimelinsäure oder Trimethylbernsteinsäure einen in ziemlich weiten Grenzen liegenden Schmelzpunkt hat, so kann die Vermuthung ausgesprochen werden, dass die Hell'sche Säure eine echte niedrig schmelzende Trimethylbernsteinsäure ist, der eine geringe Menge von höher schmelzenden stereoisomeren Säuren beigemischt war.

Aber eine solche Vermuthung kann nur in dem Falle berechtigt sein, wenn Amylenbromid, aus dem Hell und Schad ihre Säure er-

1) Zeitschr. für physik. Chemie V, 306.

2) Jahresbericht 1877, 722; 1878, 733. Wien, Acad. Ber. (2 Abth.) 1878, 289.

3) Fehling's Handwörterbuch V, 601.

4) Diese Berichte XXIII, 3407.



halten haben, aus reinem Trimethyläthylen mit einem Siedepunkt 38 bis 39° dargestellt wurde. Leider finden wir in der Literatur keine Angaben über die Reinheit des von Hell und Schad für die Synthese der Trimethylbernsteinsäure angewandtes Amylens. In der Arbeit von Bauer und Schuler finden wir auch keine Angaben über den Siedepunkt des Amylens, es ist nur erwähnt, dass als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Amylens Amylalkohol vom Siedepunkt 128 bis 135°<sup>1)</sup> diene.

Bei der Bestimmung des elektrischen Leitvermögens der Amylenpimelinsäure Hell's und Schad's erhielt Hr. Walden<sup>2)</sup> den Werth:  $K = 0.0089$ . Diese Constante unterscheidet sich ziemlich beträchtlich von der Constante unserer niedrig schmelzenden Trimethylbernsteinsäure, die  $K = 0.0063$  hat.

Bei der Bestimmung des elektrischen Leitvermögens einiger gesättigten stereoisomeren Säuren haben wir eine nicht uninteressante Beobachtung gemacht, nämlich, dass die Mischungen von stereoisomeren Säuren, deren Leitvermögen sehr verschieden ist, bei der Verdünnung von 10 bis 400 und mehr Lit. K. constant haben und nur bei der weiteren Verdünnung das Fallen der Constante zu bemerken ist, zum Beispiel: hat man eine Mischung von zwei stereoisomeren Säuren, deren Schmelzpunkt zwischen einigen Graden liegt, so kann man bei der Bestimmung des Leitvermögens dieser Mischung das K, welches bei verschiedenen Verdünnungen constant bleibt, bekommen. Folgender Versuch giebt den Beweis davon: die Trimethylbernsteinsäuren 100° bis 101° und 140°—141° wurden vermischt, wobei von der höher schmelzenden mehr als von der niedrighschmelzenden genommen wurde.

Der Schmelzpunkt dieser Mischung lag bei 88°—95°.

$v$	$\mu$	100m	100k = K.
13.08	16.90	4.816	0.01863
26.16	23.92	6.814	0.01905
39.24	39.08	8.285	0.01907
52.32	33.26	9.475	0.01895
104.64	45.83	13.06	0.01874
209.28	62.20	17.72	0.01823
418.56	82.90	23.63	0.01748
627.84	96.95	27.59	0.01671.

K für die Säure 100°—101° beträgt 0.0063; für die Säure 140° bis 141° — 0.0322.

Dasselbe bemerkt man bei der Bestimmung des elektrischen Leitvermögens einer Mischung von äquimolecularen Mengen beider stereoisomeren Dimethylbernsteinsäuren: bei der Verdünnung von 21.12 L.

<sup>1)</sup> Wien, Acad. Ber. (2 Abth.) 1878, 297.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 3409.

bis 675.84 L. blieb  $K$  constant. ( $K = 0.01698$  bei 21.12 L. und  $K = 0.01659$  bei 675.84). Erst von 1325 L. angefangen bemerkt man ein Fallen vom  $K$ , aber kein bedeutendes ( $K = 0.01524$  bei 1352 L.).

Die ausführlicheren Zahlen über die Leitfähigkeit von verschiedenen Mischungen der stereoisomeren Säuren wird der Eine von uns anderwärts mittheilen.

Aus all' Diesem ist der Schluss zu ziehen, dass man bei der Bestimmung des Leitvermögens mancher Säuren, deren Schmelzpunkt in Grenzen von einigen Graden schwankt, bei nicht zu grossen Verdünnungen die Constante bekommen kann, welche auf die Reinheit des Präparates hindeutet, ohne dass das letztere in der That ein einheitlicher Körper zu sein braucht. Das kann leicht zu unrichtigen Schlüssen führen, denn nur bei weit grösseren Verdünnungen (500 L und mehr) ist das Fallen von  $K$  zu bemerken.

Aus diesem Grunde kann man annehmen, dass die Amylenpimelinsäure Hell's und Schad's ein niedrig schmelzendes Isomer der Trimethylbernsteinsäure darstellt, dem eine geringe Quantität von einer höher schmelzenden Modification beigemischt ist, weshalb auch der Schmelzpunkt der Amylenpimelinsäure oder Trimethylbernsteinsäure Hell's und Schad's bei 100—106° liegt. Dadurch leitet diese Säure etwas besser, denn schon ein geringer Zusatz hochschmelzender Trimethylbernsteinsäure hebt das Leitvermögen stark, wie oben gezeigt wurde.

Jedenfalls bleibt die Frage über die Constitution der Amylenpimelinsäure Bauer's und Schuler's offen, obwohl diese Säure, die Hell näher untersucht hat, als Trimethylbernsteinsäure von ihm beschrieben wurde.<sup>1)</sup>

In allerletzter Zeit<sup>2)</sup> ist eine neue Arbeit von Hell und Wildermann erschienen, in der eine neue Synthese von Trimethylbernsteinsäure mitgetheilt wird. Aus der Reaction von Cyankalium auf Tribrompentan, das durch Bromirung von Isoamylenbromid entsteht, sind die genannten Forscher, indem sie die Constitution ihres Tribrompentans als  $\text{CH}_3 > \text{CBr} - \text{CBr}_2 - \text{CH}_3$  annahmen, zu dem Schluss gekommen, dass die von ihnen durch Cyanür erhaltene dreibasische

Säure folgende Constitution hat:  $\text{CH}_3 > \text{C}(\text{COOH}) - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} - (\text{COOH})_2$ , weshalb auch die zweibasische Säure eine Trimethylbernsteinsäure sein soll.

<sup>1)</sup> Fehling's Handwörterbuch V, 601.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 3214.

Da ihre Säure nicht krystallinisch, sondern syrupartig ist, indem die aus Amylenbromid erhaltene Trimethylbernsteinsäure krystallinisch ist, sprechen Hell und Wildermann folgende Vermuthung aus:

1. Dass ihre Säure wegen einer unbedeutenden Beimengung fremder Stoffe nicht krystallisirt,

2) dass ihre Säure wohl ein Stereoisomeres der schon bekannten Trimethylbernsteinsäure aus Amylenbromid sein kann;

3) dass auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass während der Cyanirung des Tribrompentans eine Umlagerung stattgefunden hat, so dass sie an Stelle einer Trimethylbernsteinsäure eine noch unbekannte Dimethylglutarsäure erhalten haben.

Indem wir die Möglichkeit der Existenz einer flüssigen Trimethylbernsteinsäure in Abrede stellen, müssen wir annehmen, dass die erste Vermuthung Hell's und Wildermann's am richtigsten sei und dass nicht unbedeutende, sondern grössere Mengen von Beimischungen fremder Körper das Krystallisiren ihrer Säure stören.

Bei Durchsicht von Hell's und Wildermann's »Originalanalysen«, die sie mit einer »möglichst reinen und trockenen Säure« ausgeführt haben, fanden wir einen groben Fehler in der theoretischen Berechnung der Wasserstoffprocente nämlich: Trimethylbernsteinsäure enthält 52.5 pCt. Kohlenstoff und 7.5 pCt. Wasserstoff.

Hell und Wildermann rechneten 52.5 pCt. für Kohlenstoff und 6.25 für Wasserstoff aus, und zwei ihrer Analysen stimmen vollständig mit den von ihnen ausgerechneten Zahlen überein. Sie erhielten: 52.5 pCt. Kohlenstoff und 6.25 pCt. Wasserstoff.

Dieser Fehler führte sie auch zu dem unrichtigen Schlusse, dass ihre Analysen der Formel  $C_7H_{12}O_4$  entsprechen, während sie factisch 1.25 pCt. Wasserstoff zu wenig ergaben.

Deshalb behaupten wir, dass die von Hell und Wildermann beschriebene Säure nicht die Constitution der Trimethylbernsteinsäure hat, und muss die »syrupförmige« Trimethylbernsteinsäure Hell's und Wildermann's aus der Reihe der bekannten Verbindungen gestrichen werden.

Mit der Untersuchung der Trimethylbernsteinsäure gedenken wir uns weiter zu beschäftigen und besonders interessant ist die Frage über die Anhydride dieser Säuren und ihrer theoretisch möglichen Ueberführungen in einander.

Nach all' Dem halten wir als bewiesen, dass die gesättigten Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom künstlich in zwei isomeren Formen erhalten werden können, die, wie es scheint, sich mehr unterscheiden, als man es nach der Le Bel-van't Hoff'schen Theorie erwarten konnte.

Besonders interessant ist die Frage, ob die künstlich dargestellten stereoisomeren Formen einer Säure, die ein asymmetrisches Kohlenstoff-

atom enthält, ein gleichstarkes entgegengesetztes optisches Verhalten äussern, was in innigem Zusammenhang mit den räumlichen Vorstellungen der Le Bel - van't Hoff-Wislicenus'schen Theorie steht.

Deshalb ist unsere nächste Aufgabe, grössere Menge der Trimethylbernsteinsäure darzustellen, die stereoisomeren Formen zu isoliren und optisch zu untersuchen.

Odessa, im Januar 1891.

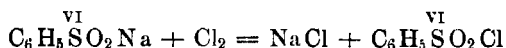
Organisches Universitäts-Laboratorium.

### 83. Robert Otto und Julius Tröger: Jodide aromatischer Sulfonsäuren.

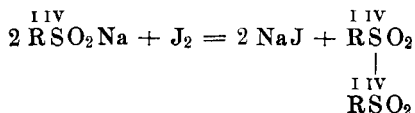
[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 14. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist längst von dem Einen von uns nachgewiesen worden, dass gegenüber Chlor oder Brom sich die Sulfinsäuren wie die Hydrüre von Radicalen der Form  $\overset{\text{I VI}}{\text{R SO}_2}$  verhalten. Lässt man auf die Alkalisalze der in Rede stehenden Säuren die genannten Halogene einwirken, so bilden sich neben den Halogenverbindungen der Alkalimetalle die entsprechenden Halogenanhydride von Sulfonsäuren, z. B. bei Einwirkung von Chlor auf das Natriumsalz der Benzolsulfinsäure nach Gleichung:



Chlornatrium und das Chlorid der Benzolsulfinsäure. Neuere Versuche, über die im Nachstehenden Bericht erstattet werden soll, haben nun gezeigt, dass sich gegenüber Jod die Alkalisalze der Sulfinsäuren ganz analog verhalten. Durch das Agens werden nämlich Verbindungen erzeugt, die sich bei gewissen Reactionen wie Jodide von Sulfonsäuren verhalten, keineswegs aber entstehen, wie wir von vornherein glaubten annehmen zu dürfen, entsprechend der Gleichung:



Disulfone von der aus der Formel sich ergebenden Structur oder eventuell Zersetzungsproducte derselben.