

313. K. Auwers und E. Köbner: Ueber symmetrische Dimethylglutarsäuren und Trimethylbernsteinsäuren.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Einleitung.

Ueber die Natur der Säure, welche als Hauptproduct entsteht, wenn man α -Bromisobuttersäureester auf Natriummethylmalonsäureester in alkoholischer Lösung einwirken lässt und darauf das Reactionsproduct durch Kochen mit Säuren verseift, herrschen trotz mehrfacher Untersuchungen augenblicklich noch verschiedene Meinungen. Ursprünglich wurde diese Säure von C. A. Bischoff und Mintz¹⁾ als Trimethylbernsteinsäure aufgefasst, doch wurde diese Ansicht bald verlassen, indem Bischoff²⁾, sowie gleichzeitig Auwers und Jackson³⁾ auf Grund ihrer Versuche zu der Ueberzeugung gelangten, dass die fragliche Säure identisch sei mit der symmetrischen Dimethylglutarsäure vom Schmelzpunkt 102—104°. Gegen diese Auffassung haben indessen kürzlich Zelinsky und Besredka⁴⁾ eine Reihe von Einwänden erhoben; nach der Ansicht der genannten Forscher soll in jener Säure wirklich eine Trimethylbernsteinsäure vorliegen.

In engem Zusammenhange mit der eben besprochenen Frage steht eine zweite: sind zur Zeit mehrere Trimethylbernsteinsäuren bekannt oder nur eine einzige?

Mit dem Namen einer Trimethylbernsteinsäure sind nacheinander eine ganze Reihe von Säuren verschiedener Herkunft bezeichnet worden:

1. Die erwähnte Säure aus α -Bromisobuttersäureester und Natriummethylmalonsäureester. Schmelzpunkt 105° (Bischoff und Mintz). 105—106° (Auwers und Jackson). Dieselbe Säure wird nach den Versuchen von Bischoff und Jaunsnicker⁵⁾ auch aus Jodmethyl und der Natriumverbindung des sogenannten Isobutenyltricarbonsäureesters gewonnen. Schmelzpunkt 103—105°.

2. Die »Isopimelinsäure«, welche zuerst von Bauer und Schuler⁶⁾ durch Einwirkung von Cyankalium auf Amylenbromid und darauf folgendes Kochen des gebildeten Nitrils mit alkoholischem Kali erhalten wurde. Auf dem gleichen Wege wurde die Säure später von Hell und Schad⁷⁾ dargestellt und eingehender untersucht. Schmelzpunkt 104°.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 649.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1464.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 1599.

⁴⁾ Diese Berichte XXIV, 459.

⁵⁾ Diese Berichte XXIII, 3402.

⁶⁾ Jahresberichte 1878, 733.

⁷⁾ Diese Berichte XXIV, 1389.

3. Eine syrpförmige Säure, die Hell und Wildermann¹⁾ bei analoger Behandlung des flüssigen Tribrompentans gewannen.

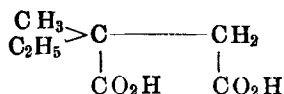
4. u. 5. Zwei Säuren vom Schmelzpunkt 100—101°, bzw. 140—141°, welche Zelinsky und Besredka (a. a. O.) durch Einwirkung von α -Bromisobuttersäureester auf die Natriumverbindung des α -Cyanpropionsäureesters, Verseifung des Reactionsproductes mit Schwefelsäure und fractionirte Krystallisation des entstandenen Säuregemisches erhielten.

6. Eine bei 139.5° schmelzende Säure, welche Bischoff²⁾ kürzlich dargestellt hat, indem er α -Bromisobuttersäureester und Natrium-methylmalonsäureester in Gegenwart von Xylol bei 180—200° auf einander einwirken liess, das Condensationsproduct mit alkoholischem Kali verseifte u. s. w.

Von diesen sechs Säuren dürfen nach den über sie vorliegenden Angaben Nr. 5 und 6, d. h. die beiden Säuren vom Schmelzpunkt ca. 140° unbedenklich als identisch angesehen werden³⁾. Denn abgesehen von dem gleichen Schmelzpunkt ist für das elektrische Leitvermögen beider Säuren nahezu derselbe verhältnissmässig hohe Werth gefunden worden, nämlich $K = 0.0322$ (Zelinsky), bzw. $K = 0.0306$ (Bischoff). Ausserdem spalten beide Säuren nur wenige Grade über ihrem Schmelzpunkt — gegen 160° (Zelinsky), bei 152° (Bischoff) — bereits Wasser ab. Beide Eigenschaften, das starke Leitvermögen und die ausgesprochene Neigung zur Anhydridbildung, charakterisiren diese Säure als eine alkylirte Bernsteinsäure; in ihr besitzen wir unzweifelhaft eine ächte Trimethylbernsteinsäure.

Die syrpförmige Säure von Hell und Wildermann darf vorläufig ausserhalb der Betrachtung⁴⁾ bleiben, bis die von den Entdeckern in Aussicht gestellte nähere Untersuchung ein Urtheil über die Reinheit und die Natur dieser Säure erlaubt.

Was die von Hell und Schad untersuchte Säure vom Schmelzpunkt 104° betrifft, so spricht der Umstand, dass sie bereits bei 135° in ihr Anhydrid übergeht, dafür, dass sie ebenfalls eine Alkylbernsteinsäure ist. Hell, sowie Bischoff halten es jetzt für wahrscheinlich, dass in ihr die asymmetrische Methyläthylbernsteinsäure



vorliegt, doch fehlt hierfür bis jetzt ein positiver Beweis, und die frühere Auffassung der Säure als Trimethylbernsteinsäure ist noch

1) Diese Berichte XXIII, 3210.

2) Diese Berichte XXIV, 1046.

3) Vergl. Bischoff, diese Berichte XXIV, 1048.

4) Vergl. Zelinski und Besredka, diese Berichte XXIV, 477.

nicht endgültig widerlegt, wengleich dieselbe an Wahrscheinlichkeit sehr verloren hat¹⁾.

Es bleiben noch die beiden Säuren, welche aus Natriumalkoholat, α -Bromisobuttersäureester und Methylmalonsäureester, bezw. α -Cyanpropionsäureester dargestellt worden sind, Schmelzpunkt 105°, bezw. 100—101°.

Hier fragt es sich zunächst, ob diese beiden Säuren als identisch anzusehen sind oder nicht. In seiner letzten Abhandlung hält Bischoff²⁾ die Identität der betreffenden Säuren für erwiesen. Auch wir erachten es für möglich, dass diese Identität besteht, müssen jedoch unser endgültiges Urtheil verschieben, bis weitere Angaben über die Zelinsky'sche Säure (100—101°) vorliegen. Vor Allem die Ueberführung der Säure in ihr Anhydrid und die Rückverwandlung desselben in Säure, sowie die Bromirung der Säure nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode werden sicheren Aufschluss über die Constitution dieser Verbindung liefern. Immerhin darf bereits darauf hingewiesen werden, dass das verhältnissmässig niedrige elektrische Leitvermögen der Säure — $K = 0.0063$ — nicht sonderlich gut zu der Auffassung der Säure als Trimethylbernsteinsäure stimmt, vielmehr anzudeuten scheint, dass die Säure in die Reihe der Glutarsäuren gehört, also symmetrische Dimethylglutarsäure ist. Andererseits sprechen jedoch, nach freundlicher Mittheilung von Hrn. Prof. Zelinsky, eine Reihe von Momenten gegen letztere Hypothese, so dass zur Zeit eine sichere Entscheidung dieser Frage noch nicht möglich erscheint.

Anders verhält es sich dagegen mit der aus Natriummethylmalonsäureester und α -Bromisobuttersäureester gewonnenen Säure. Wir haben nämlich neuerdings eine Anzahl von Thatsachen aufgefunden, welche, unserer Ansicht nach, den entscheidenden Beweis dafür liefern, dass diese Säure thatsächlich identisch ist mit der symmetrischen Dimethylglutarsäure vom Schmelzpunkt 102—104°, welche Zelinsky³⁾ aus α -Cyanpropionsäureester und Methylenjodid synthetisch dargestellt hat.

Da die Versuche von Auwers und Jackson mit verhältnissmässig geringen Mengen von Substanz ausgeführt worden waren, und bei der schwierigen Reindarstellung der Säure die völlige Reinheit jenes früheren Präparates zweifelhaft erschien, so wurde zunächst die Säure mehrfach mit grösseren Mengen Materials von Neuem dargestellt und auf die möglichste Reinigung derselben besondere Sorgfalt verwendet. Auf diese Weise wurde schliesslich ein Product erhalten,

¹⁾ Vergl. Zelinsky und Besredka, diese Berichte XXIV, 474—475.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 1083.

³⁾ Diese Berichte XXII, 2826.

welches völlig constant bei 102—103° schmolz, also etwa 4° niedriger, als das früher beschriebene. Eine genaue Untersuchung der Reste jenes älteren Präparates zeigte, dass dasselbe noch durch geringe Beimengungen hochschmelzender Producte verunreinigt gewesen war. Der neue Schmelzpunkt stimmt völlig mit dem von Zelinsky für die niedrig schmelzende Dimethylglutarsäure angegebenen, 102—104°, überein.

Diese reinste Säure lieferte bei der Behandlung mit Acetylchlorid ein Anhydrid, welches nach Behandlung mit verdünnter Sodalösung und mehrfachem Umkrystallisiren aus siedendem Ligroin constant bei 95° schmolz. (Aeltere Angabe 92—93°.)

Als dieses Anhydrid mit wenig Wasser aufgeköcht wurde, schieden sich beim Erkalten glänzende Nadeln einer Säure aus, die in Wasser bedeutend schwerer löslich war, als die ursprüngliche Säure (102 bis 103°). Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 126—127°; nach einmaligem Umkrystallisiren schmolzen sie constant bei 127.5—128°, d. h. sie hatten genau den Schmelzpunkt von Zelinsky's hochschmelzender Dimethylglutarsäure. Eine Bestimmung der Leitfähigkeit — von Hrn. Prof. Zelinsky ausgeführt — sowie eine krystallographische Untersuchung bestätigten, dass die erhaltene Säure in der That mit der erwähnten Dimethylglutarsäure identisch ist.

Eine isomere Säure war bei dieser Umwandlung des Anhydrids in Säure nicht entstanden. Man kann somit die niedrighschmelzende Säure mit Hülfe des Anhydrids glatt in die hochschmelzende verwandeln, wie dies Zelinsky und Besredka¹⁾ kürzlich für die beiden Dimethylglutarsäuren angegeben haben. Der Uebergang hatte sich bei uns sogar noch glatter vollzogen, vermuthlich weil unser Anhydrid reiner war; Zelinsky und Besredka fanden den Schmelzpunkt ihres Anhydrids bei 84—86°.

Auch die Angabe von Zelinsky und Besredka (a. a. O.), dass den beiden Dimethylglutarsäuren ein und dasselbe Anhydrid zukommt, trifft für unsere beiden Säuren zu, denn auch die hochschmelzende Säure liefert mit Acetylchlorid das Anhydrid (95°), welches durch Wasser in die Säure (127—128°) zurückverwandelt werden kann. Ob sich unter veränderten Bedingungen vielleicht doch noch ein zweites Anhydrid darstellen lässt, haben wir nicht untersucht, halten dies aber nicht für ausgeschlossen; wenigstens könnte man, wie schon Bischoff hervorgehoben hat, die niedrigen Schmelzpunkte der von Zelinsky und von Bischoff erhaltenen Anhydride durch eine Beimengung eines niedriger schmelzenden Anhydrids erklären.

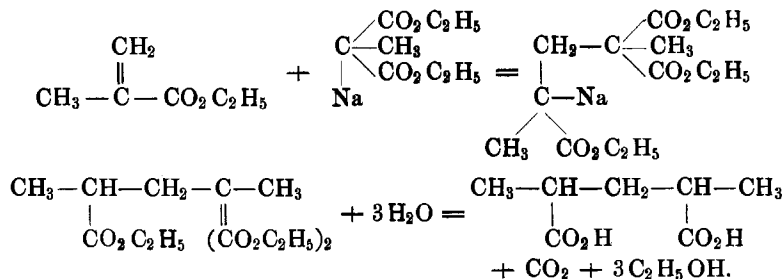
Durch Erhitzen der hochschmelzenden Säure, welche aus dem Anhydrid entstanden war, mit Salzsäure auf 200°, konnte die ursprüng-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 465.

liche Säure vom Schmelzpunkt 102—103° wiedergewonnen werden, was mit der gleichen Beobachtung von Zelinsky und Besredka an den beiden Dimethylglutarsäuren vollkommen übereinstimmt.

Nachdem durch die erwähnten Versuche die Identität unserer Säure mit der Dimethylglutarsäure (102—104°) unzweifelhaft erwiesen war, ist es uns ferner gelungen, durch eine neue Synthese der α -Dimethylglutarsäure einen Beweis für die Richtigkeit der Hypothese zu liefern, welche Auwers und Jackson¹⁾ seinerzeit aufgestellt haben, um die Bildung dieser Dimethylglutarsäure an Stelle der Trimethylbernsteinsäure bei der Einwirkung von α -Bromisobuttersäure auf Natriummethylmalonsäureester zu erklären.

Es wurde damals angenommen, dass in der alkoholisch-alkalischen Flüssigkeit ein grosser Theil des α -Bromisobuttersäureesters in Methacrylsäureester umgewandelt werde, und dieser sich dann mit dem Natriummethylmalonester zu einem Condensationsproduct verbinde, welches bei der Verseifung die Dimethylglutarsäure liefere:



Der Einwand von Zelinsky und Besredka, dass sich bei der genannten Reaction voraussichtlich nur eine geringe Menge von Methacrylsäureester aus α -Bromisobuttersäureester bilden werde, da letzterer gegen Alkalien ziemlich beständig sei, ist bereits von Bischoff²⁾ sowohl durch den Hinweis auf die Arbeiten von Engelhorn und Thomsen, sowie durch eigene Versuche widerlegt worden. Tatsächlich entstehen beim Kochen des erwähnten Bromesters mit starkem Alkali recht beträchtliche Mengen von Methacrylsäureester.

Gleichzeitig hat Bischoff (a. a. O.) durch eine eingehende Untersuchung nachgewiesen, dass der α -Bromisobuttersäureester, wie man ihn nach der Hell-Volhard'schen Methode erhält, ein völlig einheitliches Product darstellt, besonders gänzlich frei von β -Bromisobuttersäureester ist. Die Entstehung der Dimethylglutarsäure kann daher nicht auf eine Verunreinigung des Bromesters zurückgeführt werden.

1) Diese Berichte XXIII, 1604.

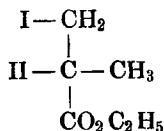
2) Diese Berichte XXIV, 1041.

War die oben gegebene Erklärung des Bildungsprocesses der Dimethylglutarsäure richtig, so musste sich diese Säure durch Vereinigung von Methacrylsäureester und Natriummethylmalonsäureester und Verseifung des Productes synthetisch darstellen lassen. Der Versuch hat dieser Erwartung vollkommen entsprochen.

Auf dem angegebenen Wege wurde eine Rohsäure erhalten, die vollkommen den früher erhaltenen Rohproducten gleich, und welche durch genau die gleiche Behandlung in eine Säure vom Schmelzpunkt $102-103^{\circ}$ mit allen Eigenschaften der Dimethylglutarsäure übergeführt wurde. Bestätigt wurde dies zumal durch die Verwandlung der Säure in ihr Anhydrid und Ueberführung des letzteren in eine Säure vom Schmelzpunkt 127° , d. h. in hochschmelzende Dimethylglutarsäure.

In dieser Synthese erblicken wir ein schwer wiegendes Argument zu Gunsten der Hypothese von Auwers und Jackson, gleichzeitig einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Auffassung der fraglichen Säure als Dimethylglutarsäure.

Bei der von uns vertretenen Auffassung des Vorgangs vermisst Bischoff¹⁾ eine Erklärung dafür, »warum der Methacrylsäureester sich mit Kohlenstoff I und nicht mit II an den Methylmalonester anlagert«:



und sucht diese Thatsache durch dynamische Vorstellungen zu begründen. Ohne an dieser Stelle in eine allgemeine Erörterung über die Berechtigung und Zweckmässigkeit der Bischoff'schen Speculationen eintreten zu wollen, glauben wir doch, dass im vorliegenden Falle es nicht nöthig ist, zur Erklärung der Thatsachen dynamische und stereochemische Vorstellungen herbeizuziehen. Vielmehr scheinen uns die bei derartigen Condensationen beobachteten Gesetzmässigkeiten den Verlauf der Reaction ungezwungen zu erklären.

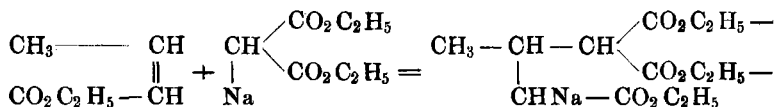
Wie Michael²⁾ zuerst gefunden, und der Eine von uns³⁾ kürzlich wieder mehrfach beobachtet hat, tritt bei der Anlagerung einer Natriumverbindung an einen ungesättigten Säureester das Natriumatom stets an dasjenige Kohlenstoffatom, welches den stärksten »negativen« Charakter besitzt. Das ist aber im vorliegenden Falle der Kohlenstoff II, welcher mit der Carboxäthylgruppe verbunden ist. Deshalb geht das Natriumatom an dieses Kohlenstoffatom, der Rest des Methylmalonesters aber vereinigt sich mit dem Kohlenstoff I.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1085.

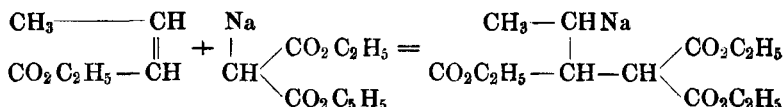
²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], XXXVII, 522.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 309, 312.

Ganz analog verläuft, wie der Eine von uns bereits a. a. O. kurz mittheilte, die Condensation zwischen Crotonsäureester und Natriummalonsäureester ausschliesslich in der Weise, dass schliesslich β -Methylglutarsäure, nicht Aethylbernsteinsäure gebildet wird:



nicht



Zum Schluss sei noch bemerkt, dass wir in Gemeinschaft mit Herrn Prof. N. Zelinsky begonnen haben, die Einwirkung des Broms auf die verschiedenen Dimethylglutarsäuren und Trimethylbernsteinsäuren zu studiren, da wir hoffen, auf diese Weise die Natur der einzelnen Säuren am raschesten feststellen zu können. Im Anschluss daran sollen die entsprechenden Oxysäuren und Lactone untersucht werden, bei denen interessante Isomerieverhältnisse zu bestehen scheinen.

Erwähnt sei bereits jetzt, dass vergleichsweise eine Probe der von uns dargestellten Dimethylglutarsäure und ein von Zelinsky nach seiner Methode dargestelltes Präparat unter den gleichen Bedingungen der Bromirung unterworfen wurden und hierbei genau die gleichen Producte lieferten. Auch aus dieser Thatsache ergibt sich die Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Säuren.

Experimenteller Theil.

Darstellung der symmetrischen Dimethylglutarsäure vom Schmelzpunkt 102—103°.

Zur Darstellung der fraglichen Säure wurden wie früher äquimoleculare Mengen von Natriummethylmalonsäureester und α -Bromisobuttersäureester in absolut alkoholischer Lösung zusammengebracht. Beide Ester waren zuvor durch wiederholte Destillation möglichst von allen etwaigen Beimengungen befreit worden. Vergleichende Versuche ergaben, dass es vortheilhaft ist, die Ingredienzien in der Wärme zu vermischen und die Reaction dann durch Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende zu führen.

Bei einem Versuche wurden beispielsweise 92 g auf dem Wasserbade vorgewärmten α -Bromisobuttersäureesters zu einer heissen alkoholischen Lösung von 82 g Methylmalonsäureester und 10.8 g Natriumgefügt. Es trat lebhaftes Sieden des Alkohols ein, und nach fünf-

stündiger Digestion des Gemisches auf dem Wasserbade war die Reaction neutral geworden. Der Alkohol wurde zum grössten Theil verjagt, das Reactionsproduct durch Wasser abgeschieden, gewaschen und durch trockene Filter filtrirt. Bei der Rectification wurden 51 g eines Oeles erhalten, welches von 275—285° überging, d. h. 37.5 pCt. der Theorie. Bei einem zweiten Versuche, zu welchem 170 g Methylmalonester, 195 g α -Bromisobuttersäureester und 22.5 g Natrium verwandt wurden, betrug die Menge des zwischen 279—285° aufgefangenen Destillates 123 g = 44 pCt. der Theorie.

Zum Vergleich wurden dieselben Mengen wie im Versuch 1 unter Abkühlung allmählich zusammengebracht, so dass während der ganzen Operation die Temperatur nicht über 32° stieg. Das Gemisch blieb dann 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen und wurde erst zum Schluss, da die Reaction noch immer alkalisch war, 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. In diesem Falle waren nur 32 g = 23.5 pCt. der Theorie bei 270—285° siedenden Esters entstanden; grosse Quantitäten gingen unter 200° über und bestanden zum Theil aus unverändertem Bromester und Methylmalonester.

Die Verseifung des Tricarbonsäureesters wurde diesmal abweichend von dem früheren Verfahren nicht mit Schwefelsäure, sondern mit Salzsäure vorgenommen, da hierbei die Säure sofort schneeweiss gewonnen wird, und auch die Aufarbeitung der Mutterlaugen sich bequemer gestaltet.

1 Volum Ester wurde mit $\frac{3}{4}$ Volum concentrirter Salzsäure und $\frac{3}{4}$ Volum Wasser vermischt und am doppelt gebogenen Steigrohr bis zum Verschwinden der Oelschicht gekocht. Die Verseifung nahm regelmässig 9—11 Stunden in Anspruch. Um die letzten Oelspuren zu beseitigen, wurden die heissen Flüssigkeiten filtrirt und darauf in flachen Schalen der Verdunstung überlassen. Ausnahmslos schieden sich schon im Laufe einer Nacht beträchtliche Mengen rein weisser Krystalle aus, welche die Form verwachsener Prismen zeigten. Aus der Mutterlauge fielen bei längerem Stehen, eventuell nach vorhergegangener mässiger Concentrirung, weitere Krystallmassen von gleicher Form und Reinheit aus. Die späteren Krystallisationen waren weniger rein, und schliesslich blieb ein dicker Syrup übrig, der nur sehr langsam durch allmähliche Krystallisation in einen halbfesten Zustand überging. Diese Masse wurde auf Thon gestrichen und so die letzten krystallinischen Reste von dem Oel getrennt.

Die Gesamtmenge der beiden ersten Krystallisationen wechselte, je nachdem die Flüssigkeiten längere oder kürzere Zeit gestanden hatten und mehr oder weniger stark eingengt waren. Im günstigsten Falle betrug die Ausbeute 53 pCt. der Theorie, meist schwankte sie zwischen 30—40 pCt. Der Schmelzpunkt dieses Rohproductes lag in der Regel zwischen 96° und 100°, wenn man von geringen Bei-

mengungen absieht, die sich erst bei beträchtlich höherer Temperatur völlig verflüssigten. In den wenigen Fällen, in denen der Schmelzpunkt der Rohsäure tiefer lag, genügte ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Benzol, um ihn auf die angegebene Höhe zu bringen.

Die Säure wurde zunächst mehrfach, etwa 5—6mal, aus heissem Benzol umkrystallisirt. Hierdurch werden niedrighschmelzende Producte entfernt, welche auch in kaltem Benzol leicht löslich sind, während die Hauptsäure sich zwar in siedendem Benzol gleichfalls leicht löst, beim Erkalten aber sich fast vollständig wieder ausscheidet. Auf diese Weise erhält man eine Säure, welche bei etwa 100° zu einer trüben Flüssigkeit schmilzt, die erst über 110° völlig klar wird.

Um diese Beimengungen zu entfernen, wurde die Säure in warmem Chloroform gelöst, in welchem sie auch in der Kälte ziemlich löslich ist. Bei der Auflösung blieben geringe Quantitäten einer schwerlöslichen Substanz zurück, welche je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 180—190° unter Gasentwicklung schmolz und durch eine Analyse und Titration als eine Tricarbonsäure erkannt wurde. Man hätte die Rohsäure von dieser Beimengung durch Erhitzen auf etwa 200° befreien können, doch wurde dies unterlassen, da es nicht ausgeschlossen erschien, dass auch die Hauptsäure bei dieser Temperatur Veränderungen erleiden könnte.

Die Chloroformlösung wurde nach dem Erkalten fractionirt mit Ligroïn gefällt, hierbei schieden sich meist in geringer Menge Krystalle aus, welche theils gegen 160°, theils gegen 120° schmolzen; in den späteren Ausscheidungen befand sich die reine Säure. Ob die bei etwa 120° schmelzenden Krystalle vielleicht hochschmelzende Dimethylglutarsäure (127—128°) enthielten, konnte bei der geringen Quantität dieser Fraction nicht festgestellt werden.

Durch mehrfache Wiederholung dieses Verfahrens — Lösen in Chloroform und fractionirtes Fällen mit Ligroïn — wurden schliesslich Krystalle gewonnen, welche bei 101° erweichten und bei 102—103° glatt zu einer fast klaren Flüssigkeit zusammenschmolzen, in welcher nur vereinzelte trübe Pünktchen vorhanden waren. Letztere verschwanden bei 105°, spätestens 106°. Weiteres Umkrystallisiren aus Chloroform, Benzol oder Wasser bewirkte keine Veränderung, so dass 102—103° als der wahre Schmelzpunkt der Säure angesehen werden darf. Zelinsky¹⁾ giebt den Schmelzpunkt der leichter löslichen Dimethylglutarsäure in Uebereinstimmung damit zu 102—104° an.

Das früher von Auwers und Jackson dargestellte Präparat schmolz bei 105—106°, wurde jedoch erst über 110° völlig klar.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2826.

Dasselbe enthielt noch geringe Beimengungen der oben erwähnten höher schmelzenden Producte.

Die Dimethylglutarsäure (102—103°) krystallisirt in kleinen, glänzenden Prismen, die schon in kaltem Wasser leicht löslich sind. Ebenso ist die Säure leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in heissem; nahezu unlöslich ist sie in Ligroïn.

Im Capillarröhrchen kann sie bis 200° ohne Veränderung erhitzt werden¹⁾, erst bei etwa 220° tritt lebhaftes Blasenwerfen ein. Durch andauerndes Erhitzen wird allerdings schon bei etwa 190—200° Wasser aus der Säure abgespaltet, jedoch sehr langsam. (Vgl. unten.)

Erhitzt man die oben erwähnte Tricarbonsäure über ihren Schmelzpunkt, so erhält man beim Erstarren eine krystallinische Masse, welche den Schmelzpunkt und das sonstige Verhalten der Dimethylglutarsäure zeigt.

Anhydrid der Dimethylglutarsäure (102—103°).

Von Acetylchlorid wird die Säure (102—103°) mit grosser Leichtigkeit in ihr Anhydrid übergeführt. Digerirt man die beiden Substanzen — etwa 3 Theile Acetylchlorid auf 1 Theil Säure — auf dem Wasserbade gelinde mit einander, so hört schon nach kurzer Zeit die anfangs lebhaft entwickelte Salzsäureentwicklung auf, ein Zeichen, dass die Reaction beendet ist. Die Lösung wurde auf ein grosses Uhrglas gegossen und auf dem Wasserbade eingedunstet; der ölige Rückstand erstarrte rasch zu einer krystallinischen Masse, die durch Waschen mit kalter, verdünnter Sodalösung von Resten unzersetzer Säure befreit wurde. Der Schmelzpunkt des Rohproductes lag bei 87—93°. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Ligroïn wurden breite, federförmige Krystalle gewonnen, welche constant bei 95° schmolzen. Die Reaction verläuft in gleicher Weise, wenn die Säure im Rohr mit Acetylchlorid auf 100° erhitzt wird.

Zum Vergleich wurde versucht, die Dimethylglutarsäure durch andauerndes Erhitzen auf ca. 200° im Schwefelsäurebade in ihr Anhydrid zu verwandeln, doch konnte bei dieser Temperatur keine nennenswerthe Anhydridbildung beobachtet werden. Die halbteste Masse wurde darauf unter gewöhnlichem Druck überdestillirt, wobei keine Verkohlung eintrat, das Destillat mit Soda gewaschen und gleichfalls in heissem Ligroïn gelöst. Nach einmaligem Umkrystallisiren schmolz die Substanz bei 82—83°; Zelinsky und Besredka, sowie Bischoff erhielten durch Erhitzen von Dimethylglutarsäure mit Essigsäureanhydrid auf 130° ein Anhydrid, welches bei 84—86° schmolz, Bischoff durch Destillation der Säure ein

¹⁾ Vergl. Zelinsky und Besredka, diese Berichte XXIV, 471.

solches vom Schmelzpunkt 67—82°. Sehr wahrscheinlich bildet sich bei all' diesen Darstellungen ein Gemisch zweier isomerer Anhydride, wofür auch die Angabe Bischoff's spricht, dass sein Anhydrid bei der Behandlung mit Wasser ein Gemenge von etwa $\frac{1}{3}$ hochschmelzender und $\frac{2}{3}$ niedrighschmelzender Dimethylglutarsäure lieferte. Auch Zelinsky erhielt bei der Umwandlung seines Anhydrids in Säure nicht sofort reine hochschmelzende Dimethylglutarsäure. Dass die Art der Darstellung, nicht die Beschaffenheit des Ausgangsmaterials, der Grund für den verschiedenen Verlauf der Anhydridbildung ist, geht auch aus folgendem Versuch hervor. Eine kleine Menge von Hrn. Prof. Zelinsky übersandter Dimethylglutarsäure, welche bei 98—99° schmolz, also noch nicht ganz rein war, wurde mit Acetylchlorid behandelt. Nur mit Soda gewaschen, schmolz das Rohproduct der Reaction bereits bei 87—90°, also höher als das von Zelinsky mit Essigsäureanhydrid aus derselben Säure dargestellte und mehrfach umkrystallisirte Product.

Die Vermuthung liegt nahe, dass, ebenso wie jede der beiden Dimethylbernsteinsäuren ein eigenes Anhydrid besitzt, so auch den beiden Dimethylglutarsäuren zwei verschiedene Anhydride entsprechen. Aber während in jenem Falle auch das niedrighschmelzende Anhydrid (38°) eine ziemliche Beständigkeit besitzt, scheint das niedrige Anhydrid der Dimethylglutarsäuren sehr labil zu sein, so dass es bei höherer Temperatur theilweise, in Gegenwart von Acetylchlorid — wahrscheinlich unter dem Einfluss der frei werdenden Salzsäure — vollständig in die beständigere, höher schmelzende Modification übergeht.

Verwandlung des Anhydrids in hochschmelzende Dimethylglutarsäure.

Das bei 95° schmelzende Anhydrid wurde mit wenig Wasser aufgeköcht und zur Lösung gebracht. Beim Erkalten schieden sich rasch lange, glänzende, büschelförmig verwachsene Nadeln aus, die in Wasser bedeutend schwerer löslich waren als die Säure vom Schmelzpunkte 102—103°. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 126—127°. Nach dem Eindampfen der Mutterlauge blieb eine Krystallmasse zurück, die bei 121—122° schmolz, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser gleichfalls bei 126—127°. Durch nochmalige Krystallisation stieg der Schmelzpunkt auf 127.5—128° und blieb nunmehr constant. Nach Zelinsky (a. a. O.) schmilzt die schwer lösliche Dimethylglutarsäure bei der gleichen Temperatur.

Aus der Mutterlauge schieden sich bei langsamer, freiwilliger Verdunstung derbe, flache, breite Prismen vom Schmelzpunkt 127° aus.

Die Identität dieser Säure mit Zelinsky's hochschmelzender Dimethylglutarsäure wurde überdies auf krystallographischem Wege

festgestellt. Hr. Prof. Osann hatte die Güte, ein von Hrn. Prof. Zelinsky übersandtes Präparat seiner Säure und eine Probe der von uns erhaltenen Säure zu untersuchen, und stellte fest, dass beide Substanzen dem triklinen System angehörten und krystallographisch identisch waren. Die Grösse der Winkel, soweit dieselben messbar waren, die Spaltbarkeit und besonders die optischen Eigenschaften, wie z. B. die Schiefe der Auslöschung, waren in beiden Fällen völlig gleich.

Ferner theilte uns Hr. Prof. Zelinsky mit, dass auch das Leitvermögen der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate das gleiche ist, denn er fand für sein Präparat $K = 0.00540$, für das unsere $K = 0.00545$.

Anhydrid der Dimethylglutarsäure 127—128°.

In derselben Weise wie die leicht lösliche Säure mit Acetylchlorid behandelt, lieferte die hochschmelzende Säure ein Anhydrid, welches aus heissem Ligroin gleichfalls in federförmigen, weissen Krystallen anschoss, die constant bei 95° schmolzen.

Um ganz sicher zu gehen, dass dieses Anhydrid mit dem oben beschriebenen identisch sei, wurde es in die Säure zurückverwandelt. Hierbei wurden wieder die langen, bei 127° schmelzenden Nadeln der schwer löslichen Dimethylglutarsäure erhalten. Beide Säuren gehen also bei der Behandlung mit Acetylchlorid in ein und dasselbe Anhydrid über, welches ausschliesslich hochschmelzende Säure liefert.

Umwandlung der Säure (126—128°) in die Säure (102—103°) durch Erhitzen mit Salzsäure.

0.2 g hochschmelzende Dimethylglutarsäure wurden mit 1 ccm concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) und 1 ccm Wasser 18 Stunden im Rohr auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich aus der Flüssigkeit Krystalle abgeschieden, die abfiltrirt, mit wenig Salzsäure gewaschen und getrocknet wurden. Die Menge derselben betrug 0.1 g; ihr Schmelzpunkt lag bei 100—105°. Nach dem Umkrystallisiren schmolz die Säure bei 103—105°, doch blieb die Flüssigkeit bei dieser Temperatur noch etwas trübe, da offenbar noch geringe Mengen der unveränderten hochschmelzenden Säure beigemischt waren. Aus Wasser schied sich die Säure in den für die leicht lösliche Dimethylglutarsäure charakteristischen, concentrisch gruppirten Prismen aus.

Durch Erhitzen mit Salzsäure war also die hochschmelzende Säure in die ursprüngliche, niedrig schmelzende Dimethylglutarsäure zurückverwandelt worden, eine Umlagerung, welche von Zelinsky und Besredka als charakteristisch für alkylirte Glutarsäuren angegeben wird.

Dass sich in geringem Maasse auch der umgekehrte Uebergang unter den gleichen Bedingungen erzielen lässt, hat Bischoff¹⁾ kürzlich angegeben. Offenbar wird aber unter den angegebenen Verhältnissen nur eine sehr kleine Menge niedrig schmelzender Säure sich in die hochschmelzende Modification umlagern, da die umgekehrte Verwandlung, wenn auch nicht völlig, so doch annähernd quantitativ verläuft.

Um die in der Einleitung skizzierte neue Synthese der symmetrischen Dimethylglutarsäure durchzuführen, musste der noch nicht bekannte

Methacrylsäureäthylester

dargestellt werden. Als Ausgangsmaterial diente reines, methacrylsaures Calcium, welches in der Fabrik von Dr. Th. Schuchardt bereitet worden war. Dieses Salz wurde zunächst durch Zusatz von Silbernitrat in das Silbersalz verwandelt, und letzteres nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether auf dem Wasserbade am Rückflusskühler unter Zusatz von Aether als Verdünnungsmittel 6 Stunden mit Jodäthyl digerirt. Darauf wurde die Flüssigkeit von dem Jodsilber abgossenen. letzteres häufig mit Aether ausgekocht, aus den vereinigten Auszügen der Aether verjagt und das rückständige Oel fractionirt. Nach einem geringen Vorlauf ging die Hauptmenge des gewünschten Esters zwischen 110—130° über. Bei dieser Temperatur wurde die Destillation unterbrochen, da der Kolbeninhalt anfang dick zu werden, und das Thermometer rasch zu steigen begann.

Bei einer zweiten Destillation ging der gesammte Ester bei 115—120° über, 119° scheint annähernd der wahre Siedepunkt der Verbindung zu sein. Der Ester ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, von starkem, angenehmen Geruch.

Die Gewinnung dieses Esters bietet keine Schwierigkeiten, nur muss das methacrylsaure Calcium sofort nach seiner Darstellung verarbeitet werden, da es sich nach einer Beobachtung von C. Kolbe²⁾ beim Aufbewahren ziemlich rasch in das Calciumsalz der polymeren Methacrylsäure verwandelt. Auch wir haben dieselbe Erfahrung gemacht. Das Calciumsalz hatte etwa 4 Wochen gestanden, bevor es verarbeitet wurde. Als nach dieser Zeit eine Probe — 25 g — des Salzes in den Ester übergeführt wurde, erhielten wir nur eine sehr mässige Ausbeute an letzterem, da bei der Destillation des Esters eine beträchtliche Menge eines dicken Syrups zurückblieb, der erst über 200° unter Zersetzung siedete. Als nach 8 Tagen der Rest, 44 g, des

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3404; XXIV, 1080.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] XXV, 372.

Salzes in Arbeit genommen wurde, war die Polymerisation offenbar bereits erheblich weiter vorgeschritten, denn die Ausbeute an Ester war noch schlechter und die Masse des Syrups noch grösser als beim ersten Versuche. Im Ganzen wurden aus 70 g Calciumsalz nur 15 g reiner Ester gewonnen, d. h. 20 pCt. der Theorie.

Synthese der niedrigschmelzenden Dimethylglutarsäure aus Methacrylsäureester und Natriummethylmalonsäureester.

15 g Methacrylsäureester wurden in der Wärme zu einer Auflösung von 23 g Methylmalonsäureester und 3 g Natrium in absolutem Alkohol gegeben. Unter heftigem Sieden des Alkohols trat die Reaction ein, welche durch fünfstündige Digestion auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Nach der üblichen Behandlung des Reactionsproductes wurde das gewonnene Oel fractionirt. Hierbei gingen 5.5 g bei 250—270° über und 6 g bei 270—285°.

Nach der Verseifung durch Salzsäure schieden sich aus dem Product der niedrigen Fraction schöne, weisse Krystalle von dem charakteristischen Habitus der leicht löslichen Dimethylglutarsäure ab, welche bei 96—100° schmolzen. Bei der Behandlung mit warmem Chloroform hinterliessen sie einen geringen Rückstand. Die Chloroformlösung wurde eingedunstet und der Rückstand aus heissem Benzol umkrystallisirt. Die ausgeschiedenen Krystalle glichen in jeder Beziehung der früher erhaltenen Dimethylglutarsäure und schmolzen bei 101—104°.

Aus der höher siedenden Fraction wurde ein ganz ähnliches Product gewonnen, welches jedoch stärker mit Tricarbonsäure verunreinigt war. Nachdem letztere durch Behandlung der Säure mit Chloroform weggeschafft war, wurde die Säure gleichfalls aus heissem Benzol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 102—103°.

Eine Analyse bestätigte die Zusammensetzung der Säure.

0.1323 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.2552 g Kohlensäure und 0.0936 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{12}O_4$	Gefunden
C	52.50	52.60 pCt.
H	7.50	7.86 »

Anhydrid.

Zur weiteren Identificirung wurde das Anhydrid der aus Methacrylsäureester gewonnenen Dimethylglutarsäure dargestellt.

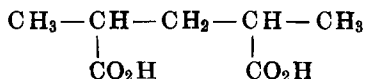
0.3 g Säure wurden mit 1 g Acetylchlorid 1 Stunde im Rohr auf 90° erhitzt. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit auf dem Wasserbade erstarrte der ölige Rückstand rasch zu den charakteristischen, federförmig gruppirtten Krystallen des Dimethylglutarsäureanhydrids.

Aus heissem Ligroin umkrystallisirt, schmolz der Körper bei 92—93°. Wegen der geringen Substanzmenge wurde von weiterem Umkrystallisiren Abstand genommen, und statt dessen die

Umwandlung des Anhydrids in hochschmelzende
Dimethylglutarsäure

durchgeführt. Aus der Auflösung des Anhydrids in wenig heissem Wasser schieden sich beim Erkalten die bekannten durchsichtigen, langen Nadeln der schwer löslichen Dimethylglutarsäure ab. Der Schmelzpunkt derselben lag sofort bei 127°.

Aus der vorstehenden Untersuchung geht mit Sicherheit hervor, dass sowohl die aus Natriummethylmalonsäureester und α -Bromisobuttersäureester gewonnene Säure, wie auch die aus Methacrylsäureester dargestellte mit Zelinsky's leicht löslicher symmetrischer Dimethylglutarsäure



identisch ist.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

314. F. P. Treadwell: Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Schwefels.

(Eingegangen am 27. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Bei den Sulfiden, welche in verdünnten Säuren löslich sind, bestimmt man jetzt wohl allgemein den Schwefel entweder durch Oxydation des entweichenden Schwefelwasserstoffes mittelst einer alkalischen Wasserstoffperoxydlösung und Fällen der gebildeten Schwefelsäure als Baryumsulfat, oder man bestimmt den Schwefelwasserstoff maassanalytisch nach Dufusquier und Bunsen¹⁾ auf jodometrischem, oder nach Eliasberg auf alkalimetrischem Wege²⁾. Diese eleganten Methoden sind jedoch auf die löslichen Schwefelverbindungen beschränkt. Der Schwefel in den unlöslichen Sulfiden konnte bisher nicht nach obigen Methoden ermittelt werden.

¹⁾ Diese Methode ist neuerdings von Nicolaus von Klobukow, diese Berichte XVIII, p. 1861, empfohlen worden.

²⁾ Zeitschr. für anal. Chem. 1887, p. 240.